СЕКЦИЯ 1. ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 665.765:621.89.099.6:544.77.022.823

MENG FANCONG

STUDY OF THE PERFORMANCE PROPERTIES OF NANOCOMPOSITE GREASES

The nanocomposite greases have been developed and the parameters of their structure, rheological and tribological characteristics have been studied. The correlation dependence of the performance properties of the developed nanocomposite greases on the concentration of the modifier has been established. It has been shown that the introduction of dispersed particles, including nanosized ones, of various nature, structure and production method (silicon-, and carbon- containing particles) into the greases based on mineral oils and thickeners such as salts of fatty acids, makes it possible to increase the wear resistance parameters and the service life of the parts of heavily loaded friction units by 1.5–2.5 times. The developed nanocomposite greases can be used at the mechanical engineering companies and industrial plant as a lubricant for production and operation of the automobile aggregates, process equipment and tooling.

A review of the research in the field of creating lubricants, which is the most effective way to ensure high reliability and durability parameters of movable interfaces of machine parts and mechanisms and minimize energy losses during their operation, indicates the prospects for the use of greases in heavily loaded assemblies of automotive units and process equipment [1–4]. Of particular interest are highly dispersed particles of various nature (carbon, metal, silicate, etc.), which exhibit nanoscale effects, which are expressed in a special structural and energy state that contributes to a synergistic increase in the parameters of performance and special characteristics of the matrix (basic) components of composite materials [5]. The most promising direction in the creation of greases for heavily loaded friction units is to provide the effect of forming a separating layer on the contact surfaces with the properties of signalternating transfer and resistance to repeated deformation with minimal shear resistance.

The purpose of this study was to develop the compositions and technology of composite greases based on Litol-24 used for lubrication of heavily loaded friction units of automobile aggregates and process equipment and investigate their performance properties.

The object of research was Litol-24 grease. It is a mineral oil thickened with lithium soap of stearic acid. Litol-24 has high moisture resistance and is not subject to thixotropic heat strengthening, has high colloidal, chemical and mechanical stability. The operating temperature range is from -40 °C to +120 °C.

As target additives that improve the tribological properties of lubricants, we used dispersed particles of organoclay based on montmorillonite in an amount of 10 wt.%, colloidal graphite with a concentration of 5 wt.%.

The structural features of the modifiers were studied by X-ray diffraction analysis (XRD) on a Rigaku D/max 2400 X-ray diffractometer with CuK_{α} radiation ($\lambda = 1.54056$ Å) at a recording rate of 2 deg min⁻¹. Morphological features of dispersed particles of the modifier were studied using a SUPRA-55WDS scanning electron microscope with an INCA Energy 350 X-ray microanalysis system.

The rheological properties of the samples were determined on a Geppler rheoviscometer at room temperature. The tribological properties were determined according to the "three indenters on a fixed disk" scheme on an FT-2 microtribometer at a sliding speed V = 0.016 m/s and a load N = 20 N. The diameter of the balls was 3 mm (GCr15 bearing steel). The friction track radius is 16 mm.

An analysis of literary, patent and commercial sources indicates the prospects for the use of silicate-containing modifiers, which are the most important inorganic thickeners, in the composition of greases, among which bentonite aluminosilicates, mainly smectites, montmorillonite and hectorite, treated with quaternary ammonium bases (for example, trimethylstearylammonium chloride) are most widely used and special activators [5].

We have developed nanocomposite greases containing nanosized functional components based on silicatecontaining, carbon-containing products dispersed during the preparation of the composition: 1) Litol-24 (90 wt.%) + organoclay (OC) (10 wt.%); 2) Litol-24 (85 wt.%) + organoclay (OC) (10 wt.%) + colloidal graphite (CG) (5 wt.%).

The introduction of dispersed modifiers into the composition of the grease Litol-24 was carried out according to the technology of mechanical mixing at a base component temperature of 120 °C.

Figure 1 shows an X-ray diffraction pattern of organoclay used as a target additive, from which it can be seen that the basal reflex is characterized by a wide, non-intense peak, most likely indicating a high dispersion, defectiveness, and

low crystallinity of the mineral. The features of the morphology of the surface layer of colloidal graphite, shown in Figure 2, indicate a lamellar habit and the presence of nanosized regions in it, which are highly active in the formation of boundary layers in the composite.

The results of determining the dynamic viscosity are shown in Figure 3.

Model tribological tests of the developed compositions of greases (Figure 4) indicate the possibility of increasing by 1.5–2.5 times the service life of parts of automobile aggregates and industrial equipment while reducing friction losses due to the formation of a separating layer on the contact surfaces with properties of alternating transfer, which performs the function of a «wear inhibitor».

The comparative tribological tests of the developed nanocomposite greases and traditionally used greases indicate the high efficiency of the use of the proposed dispersed modifiers to increase the tribological properties of greases and increase the durability of parts of moving joints operating in extreme conditions.





Figure 3 – Histogram of the change in dynamic viscosity from temperature of the developed lubricant compositions



Figure 4 – The value of the linear wear of the surface of the sample of ML45 structural steel in friction with GCr15 bearing steel in conditions without and with the supply of lubricant

Thus, compositions of greases based on mineral oils and thickeners such as salts of fatty acids (Litol-24) have been developed. It includes nano-modifying components produced by Belarusian enterprises or synthesized using available semi-finished products that have increased parameters of tribological properties and service life of the parts of heavily loaded friction units.

References

1. Mang, Th. Lubricants and Lubrication / Th. Mang, W. Dresel. – Third, Completely Revised and Enlarged Edition. – Wiley-VCH, 2017. – 2 Vol. Set. – 1203 p.

2. Chemistry and Technology of Lubricants / R. M. Mortier, M. F. Fox, S. T. Orszulik (eds.). - 3rd ed. - Springer, 2010. - 576 p.

3. Torbacke, M. Lubricants: Introduction to Properties and Performance / M. Torbacke, A. Kassman Rudolphi, E. Kassfeldt. – John Wiley & Sons Ltd., 2014. – 216 p.

4. Srivastava, S. P. Developments in Lubricant Technology / S. P. Srivastava. - Wiley, 2014. - 352 p.

5. Lubricant Additives: Chemistry and Applications / Leslie L. Rudnick (ed.). - Second Edition. - CRC Press, 2009. - 796 p.

Разработаны составы нанокомпозиционных материалов на основе пластичных смазок и исследованы параметры их структурных, реологических и триботехнических характеристик. Установлена корреляционная зависимость эксплуатационных свойств разработанных составов композиционных пластичных смазок от концентрации модификатора. Показано, что введение в состав пластичных смазок на основе минеральных масел и загустителей типа солей жирных кислот дисперсных частиц, в том числе наноразмерных, различной природы, строения и способа получения (кремний- и углеродсодержащих) позволяет увеличить параметры износостойкости и технический ресурс деталей тяжелонагруженных узлов трения в 1,5–2,5 раза. Разработанные составы смазок могут быть использованы на предприятиях машиностроительного типа при производстве и эксплуатации автомобильных агрегатов, технологического оборудования и оснастки.

Meng Fancong, Master student of the Faculty of Innovative Technologies of Mechanical Engineering, Yanka Kupala State University of Grodno, Grodno, Republic of Belarus, Men_F_22@student.grsu.by.

Supervisor – Antonov Aleksander Sergeevich, Associate Professor, Candidate of Engineering Sciences (PhD in Engineering Sciences), Associate Professor of the Department of Materials Science and Resource-Saving Technologies, Yanka Kupala State University of Grodno, Grodno, Republic of Belarus, antonov.science@gmail.com.

УДК 538.958,547.022

С. Н. АНУЧИН, А. ГНОИНСКИЙ

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ РОДАМИНА 110 С ЦИКЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Исследованы условия формирования и свойства комплексов включения (КВ) красителя родамин 110 (незамещённый) с комплексообразователями: у-циклодекстрином и кукурбит[7]урилом в водно-этанольных растворах. Эффективность встраивания определялась по изменениям в спектрах поглощения по сравнению с водно-этанольным раствором красителя. Исследованы спектральные характеристики КВ родамина 110 с учётом стерических факторов молекулы, её функциональных групп и свойств комплексообразователей.

Эффективность генерации жидкостных лазеров на красителях прежде всего определяется фотофизическими и фотохимическими свойствами активной среды – растворами молекул красителей. В качестве растворителей обычно используются полярные спирты, преимущественно этанол и метанол [1]. В силу своей токсичности метиловый спирт используется редко, поэтому основным растворителем является этанол [2], в котором энергия генерации большинства красителей максимальна. Весьма перспективным растворителем является вода, которая по своим термооптическим, химическим, токсикологическим и экономическим показателям является предпочтительной. Однако, большинству эффективных красителей в воде присуща агрегация молекул, которая значительно усиливается при достижении оптимальных лазерных концентраций (10⁻³–10⁻⁴ моль/л). При таких концентрациях красителя в растворе образуются не флуоресцирующие димеры, и резко снижается эффективность генерации за счет роста потерь [3]. Для устранения эффекта агрегации и димеризации необходимо защитить молекулы красителя от водной сольватной оболочки и таким образом снизить потери на Т-Т поглощение и ингибировать фотохимические реакции при УФ возбуждении. В литературе предложены различные варианты создания защитной оболочки молекул красителей путем внесения в водный раствор различных добавок [4].

Водно-этанольные растворы использовались по следующим причинам. В этанольных растворах, как уже отмечалось, генерационная эффективность большинства красителей наибольшая. Водные среды предпочтительнее с точки зрения пространственно-угловых и термооптических характеристик генерации. Используемые комплексообразователи (γ-циклодекстрин и кукурбит[7]урил) хорошо растворяются в воде и практически не изменяют оптических свойств водно-этанольных растворов. Равенство концентраций молекул красителя и комплексообразователя обеспечивает условия оптимального образования комплексов «гость–хозяин» при соответствии их размеров.

Наноструктурированные комплексы включения могут образовываться при смешивании комплексообразователя и красителя либо в сухом состоянии, либо в растворах или суспензиях. Наиболее часто для комплексообразования используется вода [5]. Приготовление комплекса включения проводилось методом термической активации. Вначале γ-CD растворяли в дистиллированной воде до необходимой концентрации, далее при перемешивании добавляли этанольный раствор красителя до необходимого соотношения водаэтанол. Формирование комплексов включения осуществлялось путем нагревания приготовленного раствора до 60 °С и с последующим медленным остыванием до комнатной температуры. Аналогичные манипуляции проводились и для кукурбит[7]урила.

Молярное соотношение красителя и комплексообразователя в растворе равнялось 1:1, что соответствует концентрациям 0,5·10⁻⁴ моль/дм³. В водно-этанольном растворе соотношение водной и этанольной составляющей равнялось 1:1.

Эффективность встраивания определялась по изменениям в спектрах поглощения комплексов включения красителей по сравнению с их водно-этанольными растворами. Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре Jasco V-650. В качестве «гостя» при комплексообразовании был выбран краситель родамин 110 (незамещенный).

Краситель подбирался по эффективности генерации и размеру молекул, для анализа условий встраивания в полость комплексообразователей: γ-циклодекстрина и кукурбит[7]урила. Объём полости γ-CD равен 427 Å³, диаметр – 8,4 Å, высота тора – 8 Å, а кукурбит[7]урила – 279 Å³, 7,3 Å и 9,1 Å, соответственно [5; 6]. Поскольку эффективное включение может происходить при соответствии линейных размеров молекулы красителя и объёма полости циклодекстрина, в работе проведен расчёт объёма молекул красителей и линейных размеров их функциональных (ауксохромных) групп (таблицы 1 и 2) [7].

№ п/п	Структурная формула	$\lambda_{noгn}^{\max} \; , \ HM$	$\lambda_{\phi, nyop}^{\max}$, HM	η _{φлу} , %	V _{кр} , Å ³
1	н₂N + + + + + + + + + + + + + + + + + + +	510	535	90	2038,09

Таблица 1 – Основные п	араметры молеку	лы красителя	родамин 110	[2; 7]
------------------------	-----------------	--------------	-------------	--------

пп/п	Структурный элемент молекулы красителя	Объём, $Å^3$	длина, Å	ширина Å
1	$- \mathrm{NH}_2$	34,63	3,66	2,14
2	ОН	276,06 (154,11 – COOH)	13,22	4,12
3		1692,77	17,99	7,12

Таблица 2 – Структурные элементы красителя, их объёмы и линейные размеры [7]

На рисунке 1 приведены спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) незамещенного родамина в водноэтанольном растворе и комплекса включения с γ-циклодекстрином [8] и кукурбит[7]урилом в соотношении 1:1.



Рисунок 1 – Спектры поглощения незамещённого родамина в водно-этанольном растворе (1) и комплексах включения с γ-циклодекстрином (а) и кукурбит[7]урилом (б) в соотношении 1:1 (2) и кукурбит[7]урила (3)

Незамещенный родамин (родамин 110) содержит две незамещённые аминогруппы на концах цепи сопряжения ядра молекулы. Наличие незамещённых аминогрупп и остатка бензойной кислоты (карбоксифенильная группа) приводит к делокализации заряда по цепи сопряжения родаминового ядра, что значительно снижает общий pH раствора (~3,8–3,9) и усиливает взаимодействие с гидрофобной полостью молекулы как γ-CD, так и кукурбит[7]урила. Это проявляется в коротковолновом смещении на ~10 нм спектров поглощения комплексов включения. Формирование комплексов включения, вероятно, осуществляется образованием водородных связей концевых аминогрупп с атомами кислорода в гидрофобной полости тора. Участие карбоксифенильной группы требует дополнительных исследований.

Список литературы

1. Лазеры на красителях / под ред. Ф. П. Шефера ; пер. с англ. – М. : Мир, 1976. – 360 с.

2. Brackmann, Ulrich. Lambdachrome. Laser Dyes / Ulrich Brackmann // Lambda Physik AG D-37079. – Goettingen, Germany, 3rd Edition, 2000. – 294 p.

3. Левшин, Л. В. Влияние сольватации на генерационные характеристики растворов красителей / Л. В. Левшин, А. М. Салецкий, В. И. Южаков // Квантовая электроника. – 1983. – Т. 10, № 7. – С.1413–1419.

4. Исследование особенностей формирования комплекса включения β-циклодекстрина с родамином 6Ж / М. М. Асимов [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 1997. – № 12.

5. Методы получения нанокомплексов биологически активных веществ с циклическими олигосахаридами, анализ их физико-химических свойств и использование в пищевом производстве / М. А. Капустин [и др.] // Труды БГУ. – 2016. – Т. 11, ч. 1. – Минск : Изд-во БГУ, 2016. – С. 73–100.

6. Герасько, О. А. Супрамолекулярная химия кукурбитурилов / О. А. Герасько, Д. Г. Самсоненко, В. П. Федин // Успехи химии. – 2002. – Т. 71, № 9. – С. 840–861.

7. Лосев, В. Ю. Компьютерное моделирование атомных и молекулярных орбиталей : метод. рек. / В. Ю. Лосев, Г. И. Дерябина. – Самара : Изд-во «Самарский университет», 1996. – 33 с.

 Ануфрик, С. С. Спектральные особенности комплексов включения родаминов с γ-циклодекстрином / С. С. Ануфрик, С. Н. Анучин, В. В. Тарковский // Балтийский морской форум [Электронное издание] : материалы VI междунар. Балтийского морского форума, Калининград, 3–6 сент. 2018 г. : в 6 т. Т. 1. Инновации в науке, образовании и предпринимательстве-2018. – Калининград : Изд-во БГРФ, 2018. – С. 11–20.

The conditions for the formation and properties of inclusion complexes (IC) of the dye rhodamine 110 (unsubstituted) with complexing agents: γ -cyclodextrin and cucurbit [7] uril in water-ethanol solutions were studied in the work. The incorporation efficiency was determined from the changes in the absorption spectra as compared to the aqueous ethanol solution of the dye. The spectral characteristics IC of rhodamine 110 were studied taking into account the steric factors of the molecule, its functional groups, and the properties of complexing agents.

Анучин Сергей Николаевич, заведующий лабораторией кафедры теоретической физики и теплотехники физикотехнического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, anuchin_sn@grsu.by.

Гноинский Александр, студент 4-го курса физико-технического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, gnoinskij A 19@student.grsu.by.

Научный руководитель – *Ануфрик Славамир Степанович*, доктор физико-математических наук, профессор кафедры теоретической физики и теплотехники физико-технического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, anufrick@grsu.by.

УДК 538.911

М. М. БЕЛОВ, Р. Н. МИХАСЁВ, К. В. ИВАНИЦКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТВЁРДЫХ РАСТВОРАХ СИСТЕМЫ V-Nb-Ta-Ti После низкоэнергетического облучения ионами гелия

Исследовано влияние облучения ионами He²⁺ на структурно-фазовое состояние многокомпонентного твердого раствора на основе системы V-Nb-Ta-Ti. Показано, что сплав VNbTaTi является высокоэнтропийным, изменения микро- и макронапряжений которого после облучения имеют наименьшее изменение по сравнению с остальными сплавами системы V-Nb-Ta-Ti. Предложен возможный механизм радиационной стойкости высокоэнтропийных сплавов.

Современные вызовы, с которыми сталкивается научно-технологическая часть ядерной энергетики, связаны с улучшением КПД ядерных установок путем повышения их рабочих температур. Такие реакторы будут подвержены высокой дозе облучения нейтронами, поэтому конструкционные материалы должны быть радиационно стойкими и выдерживать облучение до 100 сна. Для создания радиационно-стойких материалов для ядерной энергетики, перспективными являются высокоэнтропийные сплавы (ВЭС), которые состоят из однофазного твердого раствора и содержат более пяти основных элементов в эквимолярных или почти эквимолярных отношениях. Многочисленные исследования показывают, что ВЭС обладают высокой прочностью, термической и коррозионной стойкостью, устойчивостью к ползучести и радиационной стойкостью. Эти свойства связаны с высокой энтропией, большой деформацией решетки, многоэлементностью состава и замедленной диффузией в ВЭС [1]. Однако большинство исследований в области высокоэнергетической физики твердых тел посвящено изучению многокомпонентных твердых растворов с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой. Однако для более глубокого понимания механизмов образования дефектов и радиационной стойкости в таких твердых растворах, необходимо изучать твердые растворы с обратной кубической (ОЦК) структурой, особенно при облучении ионами гелия. Имплантация газовых атомов и образование радиационных дефектов (например, межузельных атомов и вакансий) приводят к изменению параметров решетки и формированию неупорядоченной структуры вблизи поверхности, что вызывает поперечные напряжения в зоне имплантации. В результате дальнейшего облучения образуются и увеличиваются блистеры, которые приводят к нарушению целостности материала и изменению его поверхностных физико-химических свойств, что в конечном итоге снижает его характеристики [2].

Многокомпонентные твердые растворы на основе системы V-Ti-Nb-Ta были синтезированы с использованием металлов высокой чистоты (> 99,9 %) методом дуговой плавки с последующей гомогенизацией. Далее проводился отжиг на протяжении 24 ч и 72 ч при температуре 1150 °C с промежуточной холодной прокаткой до 85 % сокращения толщины. Образцы облучались при комнатной температуре ионами He²⁺ с энергией 40 кэВ и флюенсом 5×10¹⁶ см⁻².

Фазовый состав образца изучался методом рентгеноструктурного анализа (PCA) на дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием медного излучения ($\lambda = 0,15418$ нм). Для исследования воздействия имплантированного гелия на приповерхностный слой, съемка образцов производилась при малом фиксированном угле падения рентгеновских лучей (1°).

Расчет энергетических потерь был проведен в программе SRIM 2013. На рисунке 1 представлены профили распределения имплантированных ионов He²⁺ и результаты моделирования радиационного повреждения (измеряемого в смещении на атом, сна). Максимальный пробег ионов гелия составляет 275–300 нм, при этом слой с максимальным повреждением находиться на глубине 140–160 нм для ванадия, а для сплава VNbTaTi – 100–120 нм. Наибольшее значение повреждающей дозы составляет 3,5–5 сна, в зависимости от образов, так ванадий имеет минимальную повреждающую дозу, а сплав VNbTaTi – максимальную. Концентрация имплантированных ионов He²⁺ не превышает 4,5–5,5 %.



Рисунок 1 – Профили распределения ионов He²⁺ (a) и повреждающей дозы (б) в образцах V, VNb, VNbTa и VNbTaTi по глубине

На рисунке 2 представлены дифрактограммы, полученные методом РСА, для необлученных образцов. Из представленных дифрактограмм можем сделать вывод, что сплавы имеют высокую степень кристалличности. Для всех многокомпонентных твердых растворов на основе системы V-Nb-Ta-Ti формируется однофазный твердый раствор с ОЦК-решеткой. Параметр решетки для образцов V, VNb, VNbTa, VNbTaTi составил 0,3027 нм, 0,3177 нм, 0,3227 нм и 0,3234 нм, соответственно. Что в свою очередь согласуется с увеличением среднего атомного радиуса твердых растворов.

На рисунке 3 показаны дифрактограммы образцов, облученных ионами гелия с энергией 40 кэВ и флюенсом 5×10^{16} см⁻². Фазовый состав системы сохранился, однако наблюдается более выраженная асимметрия пиков и их смещение в сторону меньших углов, что указывает на деформацию кристаллической решетки, вызванную облучением.



Рисунок 2 – Рентгеновские дифрактограммы исходных образцов системы V-Nb-Ta-Ti



Рисунок 3 – Рентгеновские дифрактограммы образцов системы V-Nb-Ta-Ti, облучённых ионами He²⁺ с энергией 40 кэВ

Для количественной оценки влияния радиационных повреждений были рассчитаны остаточные макро- и микронапряжения в исходных и облученных образцах. Как видно из рисунка 4*a*, наибольшее изменение макронапряжений наблюдается в чистом ванадии, а в многокомпонентных сплавах, с увеличением числа элементов в системе, наблюдается снижение относительного изменения значения макронапряжений. При рассмотрении рисунка 4*b* можно отметить, что при облучении ионами гелия наблюдаются аналогичные изменения в микронапряжениях. Известно, что при облучении образуется большое число гелий-вакансионных кластеров, размеры и плотность которых влияет на значения микро- и макронапряжений [3]. Исходя из полученных данных, было предположено, что размеры гелий-вакансионных кластеров в чистом ванадии значительно больше, чем в многокомпонентных сплавах [4].

Анализируя относительные изменения микронапряжений, можно заметить, что их значения уменьшаются с увеличением количества элементов в системе. Кроме того, в данной работе, методом Холла была рассчитана плотность дислокаций для многокомпонентных сплавов VNb и VNbTaTi и составила 2.54×10¹⁵ см⁻² и 4.17×10¹⁵ см⁻² соответственно. Из литературных данных известно, что с увеличением плотности дислокаций, образуется большее число стоков для дефектов, в том числе и гелиевых кластеров [5]. Таким образом, было предположено, что в VNbTaTi из-за большей плотности дислокаций, увеличивается аннигиляция гелий-вакансионных кластеров, что приводит к меньшему изменению микронапряжений и большей радиационной стойкости данного материала [6; 7].



Рисунок 4 – Значения макро- (а) и микронапряжений в исходных и облучённых ионами He²⁺ с энергией 40 кэВ образцах системы V-Nb-Ta-Ti

Таким образом, методом дуговой плавки с последующей гомогенизацией были получены эквиатомные однофазные бинарные, тройные и четверные твердые растворы на основе системы V-Nb-Ta-Ti с ОЦКрешеткой. В исходных материалах, до облучения, обнаружены сжимающие напряжения. Фазовый состав и структура приповерхностного слоя бинарных, тройных и четверных твердых растворов на основе V-Nb-Ta-Ti являются устойчивыми к облучению ионами гелия с энергией 40 кэВ и флюенсом 5×10¹⁶ см⁻². Было показано, что облучение приводит к росту сжимающих микро- и макронапряжений, что связано с накоплением большого числа имплантированных ионов гелия и их агломерации в кластеры. Увеличение числа элементов в системе приводит к уменьшению размеров образующихся кластеров и их повышенной аннигиляции на стоках дефектов.

Список литературы

1. Tsai, M. H. High-Entropy Alloys: A Critical Review / M. H. Tsai, J. W. Yeh // Mater Res Lett. - 2014. - Vol. 2 - P. 107-123.

2. Zinkle, S. J. Material challenges in nuclear energy / S. J. Zinkle, G. S. Was // Acta Mater. - 2013. - Vol. 61. - P. 735.

3. Evolution of irradiation-induced strain in an equiatomic NiFe alloy / Mohammad W. Ullah, Yanwen Zhang, Neila Sellami, Aurélien Debelle, Hongbin Bei [et al.] // Scripta Mater. – 2017. – Vol. 140. – P. 35–39.

4. Theoretical Combined Experimental Study of Unique He Behaviors in High-Entropy Alloys / Jutao H. [et al.] // Inorg. Chem. - 2021. - Vol. 60. - P. 1388-1397.

5. The coarsening and annihilation kinetics of dislocation loop / B. Burton [et. al.] // Philosophical Magazine A. - 1986. - Vol. 53. - P. 385-402.

6. Effect of electronic energy dissipation on strain relaxation in irradiated concentrated solid solution alloys / Neila Sellami [et al.] // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2019. – Vol. 23. – P. 107–115.

7. Thirathipviwat, P. Compositional complexity dependence of dislocation density and mechanical properties in high entropy alloy systems / P. Thirathipviwat // Progress in Materials Science. - 2020. - Vol. 30. - P. 545-551.

The effect of He^{2+} ion irradiation on the structural-phase state of a multicomponent solid solution based on the V-Nb-Ta-Ti system is investigated. It is shown that the alloy VNbTaTi is high-entropy alloy, changes in micro- and macro-stresses of which after irradiation have the least changes compared to other alloys of the V-Nb-Ta-Ti system. A possible mechanism of radiation resistance of high-entropy alloys is proposed.

Белов Михаил Михайлович, студент 5-го курса физического факультета, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, mb17023@gmail.com.

Михасёв Роман Николаевич, студент 2-го курса физического факультета, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, akil.belarusian@gmail.com.

Иваницкий Кирилл Витальевич, студент 2-го курса физического факультета, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, kirillivanitski2020@gmail.com.

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

УДК 538.91+539.1.04

Д. И. БОГДЕВИЧ

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ПЕНТАФТАЛЕВЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

Представлены результаты исследования влияния ультрафиолетового излучения с длиной волны 207 нм на коррозионную стойкость пентафталевых лакокрасочных покрытий. Выявлено влияние УФ-излучения на коррозионную стойкость пентафталевых лакокрасочных покрытий. Коррозионная стойкость пентафталевых лакокрасочных покрытий, отвержденных при воздействии УФ-излучения, увеличивается.

Объектами исследования влияния ультрафиолетового излучения на коррозионную стойкость являлись лакокрасочные покрытия на основе пентафталевой краски марки ПФ-115. Краска наносилась ровным слоем на сталь 0,8 кп. Покрытие отверждалось при воздействии УФ-излучения в течение 30 мин. Источником УФ-излучения служила эксимерная лампа на основе газовой смеси криптон-бром (KrBr), излучающая ультрафиолетовое излучение с длиной волны 207 нм [1–4].

Коррозионная стойкость пентафталевых лакокрасочных покрытий марки ПФ-115 исследовалась методом ускоренных испытаний посредством получения полярографических кривых в насыщенном растворе хлорида натрия. Регистрацию поляризационных кривых осуществляли с помощью полярографа ПУ-1 (Гомель, Беларусь), сопряженного с интерфейсным блоком Графит-2, при скорости развертки 10 мВ/с. Величину потенциала покрытия определяли посредством измерения разности потенциалов между рабочим электродом (РЭ) и электродом сравнения (ЭС). В качестве ЭС использовали хлорсерябрянный (Х.С.Э) ЭВЛ-4. Х.С.Э. был помещен в электролитический ключ 1Е5.184.307, заполненный насыщенным раствором хлористого калия, который подводился к обратной стороне РЭ. ЭДС цепи, составленной из стандартного водородного потенциала и ЭС Х.С.Э., равны 0,199 В при 25 °С. Полярографические кривые регистрировались через 10 мин. коррозионных испытаний [5; 6].

На рисунке 1 представлены полярографические кривые пентафталевых лакокрасочных покрытий марки ПФ-115, отвержденных при воздействии УФ-излучения. Полярографические кривые получали в 3 %-м растворе NaCl.



1 – к.о.; 2 – обл.

Рисунок 1 – Полярографические кривые, полученные при корродировании в течение 10 мин. пентафталевых лакокрасочных покрытий марки ПФ-115, отверждённых при воздействии УФ-излучения

Из рисунка 1 видно, что полярографическая кривая от пентафталевого лакокрасочного покрытия, отвержденного при воздействии УФ-излучения, сдвигается в более электроположительную область относительно необлученного покрытия. Полученная закономерность свидетельствует о снижении скорости растворения подложки вследствие коррозии лакокрасочного покрытия и его частичной пассивации.

На основании кривых анодного растворения были построены тафелевские кривые в полулогарифмических координатах, по линейным участкам которых, для всех исследуемых покрытий были рассчитаны токи коррозии. Величина тока коррозии является мерой скорости коррозионных процессов, протекающих на поверхности покрытий. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики полярографических кривых, полученных при корродировании ЛКП в течение 10 мин.

Vanautanuatuu	Режим отверждения				
Ларактеристики	Контрольный образец	Отвержденный при воздействии УФ-излучения			
Потенциал полуволны, мВ	748	812			
Предельный ток, мкА	3059	3009			
Плотность тока коррозии – lg(I), A/см ²	-3,27	-3,24			

Из таблицы 1 видно, что потенциал полуволны у пентафталевого лакокрасочного покрытия, отвержденного при воздействии УФ-излучения, больше, чем у контрольного (необлученного) образца. Так, в частности, потенциал полуволны необлученного покрытия равен 748 мВ, а отвержденного при воздействии УФ-излучения равен 812 мВ. Предельный ток у покрытия, отвержденного при воздействии УФ-излучения, по величине меньше, чем у необлученного покрытия. Плотность тока коррозии при облучении пентафталевых лакокрасочных покрытий снижается. Таким образом, плотность тока коррозии пентафталевых лакокрасочных покрытий, отвержденных при воздействии УФ-излучения, снижается, что указывает на то, что коррозионная стойкость пентафталевых лакокрасочных покрытий отвержденных при воздействии УФ-излучения, нем у покрытий отвержденных в естественных условиях.

Результаты, полученные при исследовании коррозионной стойкости позволяют заключить, что облучение пентафталевых лакокрасочных покрытий УФ-излучением с длиной волны 207 нм приводит к повышению их коррозионной стойкости. По-видимому, повышение коррозионной стойкости связано с образованием сплошного и гладкого покрытия, препятствующего возникновению коррозии подложки.

Список литературы

1. Валько, Н. Г. Структура и свойства лакокрасочных покрытий модифицированных полыми стеклянными микросферами / Н. Г. Валько, А. И. Глоба, А. В. Касперович // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Сер. 2, Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне. – 2020. – Т. 10, № 2. – С. 95–102.

2. Валько, Н. Г. Влияние УФ-излучения на твердость лаковых покрытий / Н. Г. Валько, С. Ю. Раюнчюс, А. И. Глоба, А. В. Касперович // Нефтехимия – 2019 : материалы II междунар. науч.-техн. и инвестиционного форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке. – Минск : БГТУ, 2019. – С. 146–149.

3. 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. – Tomsk, 2020. – P. 1024–1027.

4. Богдевич, Д. И. Влияние рентгеновского излучения на механические свойства акриловых защитно-декоративных покрытий / Д. И. Богдевич, Н. Г. Валько // Нефтегазохимия – 2022 : материалы V междунар. науч.-техн. форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке, Минск, 2–4 нояб. 2022 г. – Минск : БГТУ, 2022. – С. 96–97.

5. Богдевич, Д. И. Влияние ультрафиолетового и рентгеновского излучения на структуру и свойства акриловых полимеров / Д. И. Богдевич, Н. С. Рагожкин, Н. Г. Валько, А. В. Касперович // IV междунар. науч.-техн. форум по химическим технологиям и нефтегазопереработке, Минск, 22–24 нояб. 2021 г. / Белорус. гос. техн. ун-т ; редкол.: И. В. Войтов (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2021. – С. 116–117.

6. Валько, Н. Г. Исследование влияния ультрафиолетового излучения на эксплуатационные свойства алкидных лакокрасочных покрытий марки ПФ-115 / Н. Г. Валько, Д. И. Богдевич // Вестник Евразийского национального университета имени Л. Н. Гумилева. Серия «Химия. География. Экология». – 2022. – Т. 137, № 4. – С. 22–30.

The results of a study of the effect of ultraviolet radiation with a wavelength of 207 nm on the corrosion resistance of pentaphthalic paint coatings are presented. The effect of UV radiation on the corrosion resistance of pentaphthalic coatings has been revealed. Corrosion resistance of pentaphthalic coatings cured when exposed to UV radiation increases.

Богдевич Дарья Ивановна, магистрант физико-технического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, dachamaxacha2000@gmail.com.

Научный руководитель – Валько Наталья Георгиевна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики физико-технического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, n.valko@grsu.by.

УДК 546.78;613.648.4

А. А. БОНДАРУК, А. А. РОТКОВИЧ, С. А. ГЕРМАН, Т. И. ЗУБАРЬ, А. В. ТРУХАНОВ, Е. С. ДАШКЕВИЧ, Д. И. ТИШКЕВИЧ

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ W-Си ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ

Радиационные экраны на основе W-Cu с высокой плотностью изготовлены методом горячего изостатического прессования. Установлено, что композиты W-Cu толщиной 0,27 см в диапазоне энергий гамма-излучения 0,276–1,25 МэВ обеспечивают снижение радиационной нагрузки от 54,7 до 13 %, соответственно, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных материалов радиационной защиты.

Тугоплавкие материалы на основе Nb, Mo, Ta, W, Re, и Bi относятся к числу материалов [1; 2], демонстрирующих ценное сочетание функциональных характеристик в экстремальных условиях эксплуатации, таких как высокие механические и температурные нагрузки, опасное ионизирующее излучение и др. В настоящее время одними из наиболее широко применяемых материалов этой группы являются композиты системы W-Cu. Также известно, что композиты на основе W-Cu являются материалами эффективными для защиты от электронного и протонного излучения радиационного пояса Земли (РПЗ) [3], высокоэнергетических ионов космического пространства (КП) [4].

Таким образом, исследование и разработка новых методов получения высокоплотных композиционных материалов на основе W-Cu, является актуальной задачей.

Исходные образцы W-Cu изготовлены в виде таблеток диаметром 2,6 см и толщиной 0,3 см. Далее путем механической обработки получали образцы квадратной формы размером 2,0×2,0 см². Изготовлены два типа образцов (таблица 1): первый – 6 образцов толщиной 0,27±0,05 см для исследования влияния процесса синтеза на структуру W-Cu, параметры микроструктуры, химический состав и плотность; второй – 5 образцов, изготовленных по оптимизированной технологии, толщинами 0,06, 0,09, 0,12, 0,15 и 0,27±0,05 см для измерения эффективности экранирования.

14 ФКС XXXI: материалы конференции. – Гродно: ГрГУ, 2023

Тип	N⁰	COCTOR Mac %	Температура (Т),	Давление (P),	Толщина,	Плотность,
образца	образца	COCIAB, Mac. 70	°C	ГПа	СМ	г/см ³
	1		1000			12.07
	2		1200	5		15.48
т	3		1500		0.27	16.37
	4	W ₈₅ Cu ₁₅		1		11.22
	5		W ₈₅ Cu ₁₅ 25 <u>3</u> 5	3		11.97
	6				12.03	
	1				0.06	
	2		1500	~	0.09	
II	3		1500	3	0.12	16.37
	4				0.15	
	5				0.27	

Таблица – Описание экспериментальных образцов композитов W-Cu

Для оценки эффективности радиационной защиты (ЭРЗ) использовали радиоактивные источники: Ba¹³³, Na²², Cs¹³⁷, Co⁶⁰ с энергиями гамма-квантов 0,276; 0,511; 0,662 и 1 250 МэВ, ответственно. Интенсивность падающих фотонов (I₀) и фотонов, прошедших через образец (I), регистрировались сцинтилляционным детектором, соединенным с кристаллом NaI размером 76×76 мм². Детектор был защищен от окружающего излучения слоем свинца толщиной 5 см. Эффективность радиационной защиты (ЭРЗ) определялась из выражения (1 – I/I₀) × 100 %.

Сильное влияние на тепло- и электропроводящие свойства, механическую прочность сплавов W-Cu оказывают микроструктура и элементный состав. Согласно данным исследований химического состава композиты содержали W-85 мас.% и Cu-15 мас.%. Отмечено незначительное количество кислорода (менее 1 мас.%), что может быть связано с процессами окисления.

Исследования микроструктуры образцов W-Cu, представленные на рисунке 1, свидетельствуют о том, что все образцы имеют поликристаллическую микроструктуру. По мере увеличения температуры спекания от 1000 до 1500 °C количество пор уменьшается, в то время как при использовании только высоких давлений при комнатной температуре происходит образование композитов с рыхлой порошкообразной микроструктурой.



Рисунок 1 – СЭМ фотографии поверхности композита W-Cu, синтезированного при 1500 °С и 5 Гпа

Фазовый состав всех композитов W-Cu представляет собой смесь ОЦК-W (пр.гр. Im3m) и ГЦК-Cu (пр.гр. Fm3m) фаз. Параметры кристаллических решеток W и Cu во всех исследованных состояниях составили 3,616±0,001 Å и 3,167±0,001 Å, соответственно. На рисунке 2 представлены рентгенограммы образцов первого типа. Показано, что с ростом давления от 1 до 5 ГПа в процессе спекания образцов наблюдается сдвиг пиков в сторону больших углов, что обусловлено уменьшением межплоскостных расстояний и параметров ячейки за счет сжатия кристаллической решетки вольфрама и меди. Соотношение интенсивностей пиков различается незначительно, что свидетельствует об отсутствии текстуры кристаллитов.



Рисунок 2 – Рентгенограммы образцов W-Cu, полученных при различных условиях синтеза

Показано, что при увеличении температуры от 1000 до 1500 °C и давлении 5 ГПа значения плотности увеличиваются с 12,07 до 16,37 г/см³ и с 73,59 до 99,82 % (для относительной плотности), соответственно.

На рисунке 3 представлены результаты исследования эффективности радиационной защиты композитов W-Cu. Видно, что рост толщины с 0,06 см до 0,27 см приводит к увеличению значений ЭРЗ композитов W-Cu для всех значений энергий фотонов. Значения ЭРЗ экранов толщиной 0,27 см при энергиях гамма-квантов 0,276; 0,511; 0,662 и 1 250 МэВ составляют 54,7; 26,5; 23,5 и 13 %, соответственно. Это свидетельствует о том, что композит состава W-85 мас.% и Cu-15 мас.% обладает лучшими показателями ослабления при воздействии низкоэнергетического излучения.



Рисунок 3 – Значения ЭРЗ композита W-Cu в зависимости от толщины и энергии гамма-излучения

Предложен новый метод быстрого горячего изостатического прессования композитов системы W-Cu. Применение экспресс-метода способствовало значительному сокращению продолжительности спекания (в десятки раз), по сравнению с имеющимися в литературе сведениями о других методиках. Определено влияние режимов спекания на структуру и плотность композитов W-Cu – они имеют поликристаллическую структуру, фазовый состав представляет собой смесь ОЦК-W и ГЦК-Cu фаз, с ростом температуры от 1000 до 1500 °C при

давлении 5 ГПа плотность возрастает с 12,07 до 16,37 г/см³. Эффективность радиационной защиты образцов экранов увеличивается с ростом толщины. Значения ЭРЗ композитов W-Cu толщиной 0,27 см при воздействии гамма-излучения с энергиями 0,276; 0,511; 0,662 и 1 250 МэВ составляют 54,7; 26,5; 23,5 и 13 %, соответственно. С практической точки зрения, образцы толщиной 0,2 см и более можно рекомендовать для использования в качестве материалов радиационной защиты от гамма-излучения.

Список литературы

1. Röthlisberger, A. Ice-Templated W-Cu Composites with High Anisotropy / A. Röthlisberger, S. Häberli, F. Krogh, H. Galinski, D. C. Dunand, R. Spolenak // Scientific Reports. – 2019. – Vol. 9. – P. 476.

2. Sayyed, M. I. Radiation shielding and mechanical properties of Bi₂O₃-Na₂O-TiO₂-ZnO-TeO₂ glass system / M. I. Sayyed, V. Askin, M. H. M Zaid, S. F. Olukotun, M. U. Khandaker, D. I. Tishkevich, D. A. Bradley // Radiation Physics and Chemistry. – 2021. – Vol. 186. – P. 109556.

3. Tishkevich, D. I. Function composites materials for shielding applications: Correlation between phase separation and attenuation properties / D. I. Tishkevich, S. S. Grabchikov, S. B. Lastovskii, S. V. Trukhanov, D. S Vasin, T. I. Zubar, A. L. Kozlovskiy, M. V. Zdorovets, V. A. Sivakov, T. R. Muradyan, A. V. Trukhanov // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 771. – P. 238–245.

4. Tishkevich, D. I. Modeling of paths and energy losses of high-energy ions in single-layered and multilayered materials / D. I. Tishkevich, S. S. Grabchikov, E. A. Grabchikova, D. S. Vasin, S. B. Lastovskiy, A. S. Yakushevich, D. A. Vinnik, T. I. Zubar, I. V. Kalagin, S. V. Mitrofanov, D. V. Yakimchuk, A. V. Trukhanov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – Vol. 848. – P.012089

5. Roosta, M. An experimental investigation on the fabrication of W-Cu composite through hot-press / M. Roosta, H. Baharvandi, H. Abdizade // International Journal of Industrial Chemistry. – 2012. – Vol. 3. – P. 10.

Radiation screens based on W-Cu with high density are made by hot isostatic pressing. It has been established that W-Cu composites with a thickness of 0.27 cm in the range of gamma radiation energies of 0.276-1.25 MeV provide a reduction in the radiation load from 54.7 to 13 %, respectively, which makes it possible to consider them as promising materials for radiation protection shields.

Бондарук Анастасия Александровна, младший научный сотрудник ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Республика Беларусь, bondaruk625@gmail.com.

Роткович Анастасия Александровна, магистрант Университета Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь, rottkovich@gmail.com.

Герман Степан Алексеевич, студент 3-го курса приборостроительного факультета, Белорусский национальный техническый университет, Минск, Республика Беларусь, stepangrmn@gmail.com.

Усович Татяяна Игоревна, магистрант Университета Национальной Академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь, tanya_usovich@mail.ru.

Зубарь Татьяна Игоревна, кандидат физико-математических наук, доцент, ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Республика Беларусь, fix.tatyana@gmail.com.

Труханов Алексей Валентинович, доктор физико-математических наук, ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Республика Беларусь, truhanov86@mail.ru.

Дашкевич Елена Сергеевна, научный сотрудник, ГО «НПЦ НАН Беларуси по материловедению», Минск, Республика Беларусь, gramovich5@yandex.ru.

Тишкевич Дарья Ивановна, кандидат физико-математических наук, доцент, ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Республика Беларусь, dashachushkova@gmail.com.

Научный руководитель – *Тишкевич Дарья Ивановна*, кандидат физико-математических наук, доцент, ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Республика Беларусь, dashachushkova@gmail.com.

УДК 535.391:621.376

У. С. ГОНЧАРЕВИЧ

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ ПРИ ИХ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКЕ

Рассматривается изменение структуры титана при его лазерной обработке. Основными задачами работы были расчеты доли ячеек, изменивших свою геометрию; изменения кристаллической структуры титанового образца; параметров элементарной ячейки и выводы по каждому расчету.

Понятие кристаллическая фаза определяет пространственно однородное, равновесное состояние вещества, характеризуемое определенным элементным составом и структурой. Основное преимущество рентгенографического анализа заключается в том, что исследуется само твердое тело в неизменном состоянии и результатом анализа является непосредственно определение вещества или его составляющих.

Для исследования требуется очень небольшое количество вещества, которое в процессе проведения аналитической операции не разрушается. Тело определенного химического состава в результате какого-либо физического воздействия (механического, термического) может в сильной степени изменять свои свойства. Большей частью это обусловливается изменением кристаллической структуры (фазовое превращение) или искажением этой структуры под действием внешних сил или внутренних напряжений.

Значение структурных исследований весьма велико. Определение связи между атомной структурой и свойствами вещества позволяет устанавливать рациональный контроль за технологическими процессами, раскрывать причины изменения этих свойств под действием того или иного фактора, дает возможность более сознательно управлять технологическим процессом и изменять его в нужном направлении.

Рентгенограмма, зарегистрированное на светочувствительном материале (фотоплёнке, фотопластинке) изображение объекта, возникающее в результате взаимодействия рентгеновских лучей с веществом. При освещении объекта рентгеновскими лучами может происходить поглощение, отражение или дифракция рентгеновских лучей.

Перечислим основные свойства рентгеновского излучения, делающие этот вид ионизирующего излучения незаменимым в исследовании металлов и сплавов:

1. Рентгеновское излучение способно проникать через вещества, поглощающие либо отражающие видимые световые лучи. Эта способность тем выше, чем больше энергия излучения или чем короче длина его волны.

2. Рентгеновское излучение способно вызывать флюоресценцию некоторых веществ вследствие образования (в момент поглощения этими веществами рентгеновского излучения) электромагнитных волн более низкой энергии (например, УФ-лучей или даже видимого света).

3. Как и видимый свет, рентгеновское излучение может создавать на светочувствительном материале – фотографической или рентгеновской пленках – скрытое изображение, которое после проявления становится видимым.

4. Рентгеновское излучение, обладая высокой энергией и воздействуя на вещество, приводит к его ионизации.

Рентгенограммы для титана (до и после облучения), которые были получены:



Рисунок 1 – Рентгенограмма для титана до излучения



Рисунок 2 – Рентгенограмма для титана после излучения

Для начала ставилась задача снятия значений с полученных рентгенограмм. Снятие выполнялось с помощью программы для оцифровки графиков и диаграмм GetData Graph Digitizer. После работы с программой получили 2 таблицы, которые нужны для дальнейших расчетов.

Далее проводились расчеты:

- Расчет доли ячеек, изменивших свою геометрию.

Следует учесть, что не вся энергия лазерного пучка поглощается. Часть отражается, преломляется и рассеивается, и лишь оставшаяся энергия (~0,5 %) проникает внутрь образца, поглощается и переходит в тепло.

Расчет изменения кристаллической структуры титанового образца

Сравниваются теоретические значения sin² 9 и рассчитанные по углам из рентгенограммы. При наличии совпадений указанный рефлекс индицируется.

В результате получили 2 набора (hkl) – рассчитанный по рентгенограмме и теоретический. Полученные значения хорошо согласуются между собой.

Расчет параметров элементарной ячейки.

Таблица 3 – Параметры элементарной ячейки образца из α-Ті до (1) и после (2) лазерного облучения: среднее, наименьшее (min) и наибольшее (max), теоретическое значения параметров ячейки,

		Среднее	min	Max	Δ	σ_{11}	Teop.
٥٨	11	2,708	2,546	2,992	0,446	0,18	2 937/17
ΨA	22	2,518	2,364	2,577	0,213	0,09	2,937417
CC	31	4,747	4,660	4,956	0,296	0,12	4 582371
	22	4,660	4,421	4,923	0,503	0,21	4,502571

определенных по всем рефлексам (в A), σ_{11} – среднеквадратичное отклонение параметров (в A)

Из таблицы 3 следует, что распределения параметров элементарных ячеек до и после лазерного облучения достаточно сильно отличаются друг от друга.

Для более детального изучения характера структурных изменений необходимо исследовать не только положения, но и интенсивности рентгеновских рефлексов. Для этого, как и при исследовании действия лазерного излучения на титановый образец, необходимо определить P(u) – самосвертку функции электронной плотности.

Таким образом, используя результаты рентгеновской дифрактометрии, можно моделировать изменение кристаллической решетки различных металлов.

Проведенные исследования показали, что при действии лазерного излучения на поверхность ряда металлов (в нашем случае титан) их кристаллическая структура меняется в облученной зоне с равновесной на искаженную (имеющую форму параллелепипеда, отличную от куба). Получено хорошее согласие рассчитанных и полученных в ходе экспериментальных исследований результатов.

Список литературы

1. Дьюли, У. Лазерная технология и анализ материалов / У. Дьюли. - М. : Мир, 1986.

2. Article, Determination and controlling of grain structure of metals after laser incidence: Theoretical approach, Amir Reza Ansari Dezfoli, Weng-Sing Hwang, Wei-Chin Huang, Tsung-Wen Tsai (интернет-ресурсы).

3. Васильев, С. В. Изменения кристаллической структуры металлов под воздействием лазерного излучения / С. В. Васильев, Н. Г. Валько, А. Ю. Иванов, А. Л. Ситкевич // Оптика и спектроскопия конденсированных сред : материалы XXV междунар. науч. конф., Агой, 22–28 сент., 2019 г. / оргкомитет: В. А. Исаев [и др.]. – Краснодар : Кубанский гос. ун-т, 2019. – С. 173-177.

4. Миркин, Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу / Л. И. Миркин. – М. : Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. – 863 с.

5. Васильев, С. В. Изменение кристаллической структуры металлов под воздействием лазерного излучения / С. В.Васильев, А. Ю. Иванов, В. А. Лиопо // Инженерно-физический журнал. – 2007. – Т. 80, № 5. – С. 12–18.

6. Жданов, Г. С. Лекции по физике твердого тела: Принципы строения, реальная структура, фазовые превращения / Г. С. Жданов, А. Г. Хунджуа. – М. : Изд-во МГУ, 1988. – 231 с.

7. Павлов, П. В. Физика твердого тела : учеб. / П. В. Павлов, А. Ф. Хохлов. – Изд. 3-е. – М. : Высш. шк., 2000. – 494 с.

8. Майер, К. Физико-химическая кристаллография / К. Майер. – М. : Металлургия, 1972. – 480 с.

This article discusses the change in the structure of titanium during its laser processing. The main tasks of the work were: calculation of the proportion of cells that have changed their geometry; calculation of changes in the crystal structure of a titanium sample; calculation of unit cell parameters and conclusions for each calculation.

Гончаревич Ульяна Сергеевна, студентка 4-го курса физико-технического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, kavaleon@yandex.by.

Научный руководитель – Иванов Алексей Юрьевич, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической физики и теплотехники физико-технического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, a.ivanov@grsu.by.

УДК 538.91+539.1.04

В. А. ГРЕМЧУК, П. Д. СИДОР ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Приведены результаты исследования кинетики электрокристаллизации цинковых покрытий из сульфатных электролитов. Кинетика электрокристаллизации изучалась методом вольтамперометрии. Обнаружено, что с увеличением времени электрокристаллизации увеличиваются такие показатели, как ток обмена. По итогам работы получено, что при последовательном снятии полярограмм происходит увеличение плотности тока обмена и числа активных центров зародышеобразования.

Цинкование применяется для защиты от коррозии железных конструкций и изделий. В гальванической паре с железом цинковое покрытие является анодом, поэтому поверхностный слой, разрушаясь, защищает основу. Способ функциональной защиты объясняется значением электрохимического потенциала цинка по отношению к железу [1; 2]. Поэтому, главным преимуществом цинкового покрытия в агрессивной среде является возможность сохранить защитные функции за счет образования поверхностной пленки из продуктов коррозии. Несмотря на достаточно большой объем литературных данных по вопросам цинкования, данный процесс в промышленных масштабах до сих пор остается одним из самых «капризных», требующий детального подхода и пристального внимания. Одним из главных побочных продуктов восстановления цинка на катоде является выделение водорода на катоде, которое в свою очередь приводит к подщелачиванию прикатодного слоя. В результате описанных процессов на катоде формируется пассивирующая пленка из трудного растворах гидроксидов цинка. Данная пленка препятствует процессу зародышеобразования и росту покрытия [3; 4].

Для исследования электрокристаллизации цинковых покрытий использовался трехэлектродный постояннотоковый вольтамперометрический метод на полярографе ПУ-1 (ОАО «Гомельский завод измерительных приборов», Беларусь), сопряженный с интерфейсным блоком Графит-2. Величина потенциала покрытия определялась посредством измерения разности потенциалов между рабочим электродом (РЭ) и электродом сравнения (ЭС). В качестве РЭ применялась сталь с площадью $S_{p,3} = 6 \text{ см}^2$, на который непосредственно осуществлялось осаждение цинкового покрытия. В качестве ЭС применялся хлорсеребрянный электрод (Х.С.Э.) ЭВЛ-4. Х.С.Э. был помещен в электролитический ключ 1E5.184.307, заполненный насыщенным раствором хлористого калия, который подводился к обратной стороне РЭ. ЭДС цепи, составленной из стандартного водородного потенциала и ЭС Х.С.Э, равно 0,199 В при 25 °C. В качестве вспомогательного – графитовый стержень. Величина развертки составляла 3 мВ/с. Устройство электролитической ячейки представлено на рисунке 1. Состав электролита: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O - 100 \frac{r}{\pi M^3}$, $KCl - 200 \frac{r}{\pi M^3}$, $H_3BO_3 - 10 \frac{r}{\pi M^3}$ [5].



1– ВЭ, 2 – РЭ, 3 – ЭС, 4 – ключ 1Е5.184.307

Рисунок 1 – Устройство электролитической ячейки

Для выявления параметров электрокристаллизации полярограммы регистрировались через 11 мин. Используя полученные данные в полулогарифмических координатах $\eta - \lg(\mathbf{i})$, строились тафелевские кривые, по линейным участкам которых определялся коэффициент переноса \boldsymbol{a} и плотность тока обмена \mathbf{i}_{0} . Результаты расчета приведены в таблице. В таблице константа \boldsymbol{a} характеризует перенапряжение при плотности тока в 1 А/см². Константа **b** отражает зависимость перенапряжения от плотности тока.

Плотность тока обмена определяется по уравнению:

$$i_0 = 10^{\lg(i_0)} = 10^{\frac{\alpha}{b}};$$

Зная плотность тока обмена, можно оценить плотность количества активных центров зародышеобразования на катоде *n*, *см*⁻² [6]:

$$n = \frac{i_0 \tau}{z_c}$$

 τ – время жизни атома в изломах, для цинка $\tau = 3,8 \cdot 10^{-9}$ с; z_{e} – заряд, переносимый при выделении одного атома, Кл.



1 – 11 мин., 2 – 22 мин., 3 – 33 мин.

Рисунок 2 – Тафелевские кривые, полученные через различные промежутки времени электроосаждения

Таблица 1 – Расчёт характеристик тафелевских кривых электроосаждения цинковых покрытий

Время регистрации Т, мин.	Константа Тафеля a, B	Константа Тафеля b, B	Коэффициент переноса <i>а</i> 10 ⁻³	Плотность тока обмена i ₀ , мА/см ²	Плотность активных центров <i>n</i> · 10 ⁷ , см ⁻²
11	8,3762	3,1124	8,255	2,04	2,419
22	8,3503	3,1065	8,271	2,06	2,443
33	8,2556	3,0820	8,336	2,09	2,479

Анализ представленных в таблице результатов показывает, что с увеличением времени электроосаждения происходит увеличение плотности тока обмена и концентрации активных мест зародышеобразования на подложке, что указывает на интенсификацию процесса роста покрытия вследствие увеличения активной поверхности покрытия.

Список литературы

1. Дасоян, М. А. Технология электрохимических покрытий / М. А. Дасоян, И. Я. Пальмская, Е. В. Сахарова. – Л. : Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1989. – 391 с.

2. Гамбург, Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов / Ю. Д. Гамбург. – СПб. : Янус-К, 1997. – 384 с.

3. Valko, N. The application of x-rays for an electrodeposition of composite coatings with modified structures and properties / W. Evstigneeva, V. Anishchik, P. Okal, T. N. Koltunowicz // Energies. -2021. - № 14 (16). - P. 4913.

4. Lavysh, D. V. Influence of Ionizing Radiation on the Corrosion Resistance of ZnNi/SiO2 Composite Coatings / D. V. Lavysh, N. G. Val'ko, V. M. Anishchik, R. R. Korennoi, R. R., M. Šebok // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2021. – № 94 (3). – P. 633–637.

5. Дамаскин, Б. Б. Электрохимия : учеб. пособие / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. – М. : Лань, 2015. – 672 с. 6. Ковенский, В. В. Металловедение покрытий / В. В. Ковенский, В. В. Поветкин. – М. : «СП Интермет Инжиниринг», 1999. – 296 с.

This paper presents the results of a study of the kinetics of electrocrystallization of zinc coatings from sulfate electrolytes. The kinetics of electrocrystallization was studied by voltammetry. It was found that with an increase in the time of electrocrystallization, such indicators as the exchange current increase. According to the results of the work, it was found that with the sequential removal of polarograms, the exchange current density and the number of active nucleation centers increase.

Гремчук Владислав Алексеевич, студент 3-го курса физико-технического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, vlad.gremchuk@mail.ru.

Сидор Полина Дмитриевна, учащаяся 10 класса ФТ-1 ГУО «Лицей № 1 г. Гродно», Гродно, Республика Беларусь, polinasidor90@gmail.com.

Научный руководитель – Валько Наталья Георгиевна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики физико-технического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, n.valko@grsu.by.

УДК 621.793.184

Н. Д. ГУТЕНКО СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЁНОК ОКСИДОВ МЕДИ

Экспериментально исследовано влияние состава рабочего газа на электрофизические и структурные характеристики пленок из оксидов меди, полученных прямым осаждением из ионных пучков, формируемых ускорителем с анодным слоем в режиме ионно-пучкового фокуса.

Оксиды меди (CuO, Cu₂O) являются полупроводниковыми материалами и широко применяются в качестве датчиков кислорода и влажности [1], в электрохромных дисплеях и солнечных элементах [2]. Материалы на основе CuO обладают большим магнитосопротивлением и высокотемпературной сверхпроводимостью. Пленки Cu₂O находят применение в качестве электродов в гибких ЖК дисплеях, сенсорных экранах [3]. Для формирования пленок оксидов меди используется анодирование, термическое окисление [3; 4], термическое испарение, реактивное испарение, магнетронное распыление [5]. Весьма перспективным методом является синтез пленок непосредственно из пучков ионов [6]. Возможность управления энергией осаждаемых ионов позволяет изменять адгезию пленок к подложке, структуру и состав растущей пленки, а, следовательно, и ее свойства. Целью настоящей работы является исследования влияния режимов нанесения на электрофизические и структурные характеристики пленок из оксидов меди.

Исследования осуществляли с использованием ускорителя с анодным слоем, работающего в режиме ионно-пучкового фокуса. Схема проведения экспериментов представлена на рисунке 1*a*. Ускоритель *1* генерировал первичный пучок из ионов аргона *6*, который распылял медную диафрагму 2. Магнитное поле, создаваемое дополнительным магнитом *5*, способствовало формированию вторичного плазменного разряда *4*, состоящего из ионов меди и аргона. Вторичный ионный пучок через отверстие в диафрагме попадал на подложку 3. Энергия ионов вторичного пучка зависела от величины положительного напряжения на диафрагме U_л, которое могло варьироваться путем изменения сопротивления переменного резистора *7*.

Пленки оксидов меди наносили на подложки из кремния и стекла. Толщину покрытий измеряли с использованием микроскопа-микроинтерферометра МИИ-4. Удельное поверхностное сопротивление измерялось с применением прибора ИУС-3. Давление остаточных газов составляло $3,7\cdot10^{-3}$ Па, рабочее давление – $4,0\cdot10^{-2}$ Па, ускоряющее напряжение – 2,5 кВ, ток разряда – 80 мА, температура подложки – 310 К, напряжение на диафрагме – 0. Энергия конденсирующихся частиц составляла 60-65 зВ.

Установлено, что скорость нанесения линейно возрастала с увеличением парциального давления кислорода в рабочем газе до $1,6\cdot 10^{-2}$ Па (рис. 1δ). Встраивание кислорода в решетку меди приводило к снижению плотности конденсата и, соответственно, к увеличению толщины осаждаемой пленки. Дальнейший рост давления кислорода приводил к снижению общего коэффициента распыления, и, как следствие, к снижению скорости нанесения.



Рисунок 1 – Схема проведения экспериментов (а) и зависимость скорости нанесения (б) от парциального давления кислорода

Исследовано влияние величины парциального давления кислорода на удельное объемное сопротивление полученных пленок. Удельное объемное сопротивление ρ_v пленок, нанесенных на подложки из кремния, находилось в пределах (0,40 – 0,72)·10⁻⁷ Ом·м и незначительно зависело от состава рабочего газа (рис. 2*a*). При осаждении пленок на подложку из стекла наблюдалась более значительная зависимость ρ_v от парциального давления кислорода (рис. 2*b*), причем величина удельного объемного сопротивления была на два порядка выше. Это можно объяснить влиянием поверхности монокристаллической кремниевой подложки на микроструктуру осаждаемых пленок.



Рисунок 2 – Зависимости удельного объёмного сопротивления плёнок от парциального давления кислорода для кремниевой (а) и стеклянной (б) подложки

Зависимость температурного коэффициента сопротивления (ТКС) от парциального давления кислорода представлена на рисунке 3. Установлено, что при низком давлении кислорода в рабочем газе ТКС имел высокие отрицательные значения, что объясняется окислением поверхности зерен меди и, соответственно, туннелированием электронов через диэлектрический барьер. При давлении кислорода более 1,3·10⁻² Па ТКС имел положительный знак и невысокие значения.



Рисунок 3 – Зависимость ТКС от парциального давления кислорода

Проведено исследование структурно-фазовых характеристик полученных пленок меди с применением рентгеновской дифрактометрии. Пленки имели аморфную структуру, с низкой интенсивностью отражения от плоскостей (Ī11) и (111), соответствующих CuO.

Список литературы

1. Милешко, Л. П. Газочувствительные резисторы на основе анодного оксида меди / Л. П. Милешко, О. Н. Негоденко, К. Н. Капустин // Известия вузов. Электроника. – 2001. – № 6.– С. 45–47.

2. Fortin, E. Photovoltaic effects in Cu₂O-Cu solar cells grown by anodic oxidation / E. Fortin, D. Masson // Solid State Electron. – 1982. – Vol. 25, № 4. – P. 281–283.

3. Indium-free, highly transparent, flexible Cu₂O/Cu/Cu₂O mesh electrodes for flexible touch screen panels / D.-J. Kim [et al.] //Sci. Rep. - 2012. - Vol.5. - 16838. - doi: 10.1038/srep16838.

4. Akkari, F. Preparation and characterization of obliquely deposited copper oxide thin films / F. Akkari, M. Kanzari, B. Rezig // Eur. Phys. J. Appl. Phys. - 2007. - Vol. 40. - P. 49-54.

5. Shukor, A. H. Electrical and optical properties of copper oxide thin films prepared by DC magnetron sputtering / A. H. Shukor, H. A. Alhattab, I. Takano // J. Vac. Sci. Technol. – 2020. – B38 (1). – 012803. – doi:10.1116/1.5131538.

6. Телеш, Е. В. Применение вторичного разряда в ускорителе с анодным слоем для формирования оптических покрытий из диоксида кремния / Е. В. Телеш, А. П. Достанко // Контенант. – 2014. – Т. 13. № 2. – С. 31–33.

The influence of the composition of the working gas on the electrical and structural characteristics of copper oxide films obtained by direct deposition from ion beams formed by an accelerator with an anode layer in the ion-beam focus mode is experimentally studied.

Гутенко Никита Дмитриевич, студент 4-го курса, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, ndg0101@yandex.by.

Научный руководитель – *Телеш Евгений Владимирович*, старший преподаватель кафедры электронной техники и технологии, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, etelesh@mail.ru.

УДК 538.911

Н. О. ДЕМЕНЧУК

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ ГЕЛИЯ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СПЛАВОВ Zr-Nb И Zr-Nb-Cu

Проведено облучение ионами Не энергией 40 кэВ следующих образцов: Zr, Zr-Nb, Zr-Nb-Cu, предварительно обработанных плазменными потоками. Изучено структурно-фазовое состояние исследуемых образцов, а также влияние ионного облучения и плазменной обработки на их твердость.

Цирконий и его сплавы находят широкое применение в ядерной энергетике, т. к. имеют малое сечение захвата тепловых нейтронов, высокую коррозионную стойкость, а также высокую температуру плавления.

Создание циркониевых сплавов для изготовления конструктивных элементов активной зоны реакторов атомных энергетических станций основано на легировании циркония элементами, обеспечивающими необходимый комплекс свойств циркониевым сплавам. При этом легирующие элементы должны обладать следующими основными качествами: иметь небольшое сечение захвата тепловых нейтронов; положительно влиять на коррозионную стойкость изделий в условиях эксплуатации в реакторе; обеспечивать требуемые механические свойства и надежность изделий при эксплуатации; не образовывать относительно долгоживущих радиоактивных нуклидов с сильным γ-излучением [1]. Ниобий имеет небольшое сечение захвата тепловых нейтронов и при содержании до 2,5 мас.% стабилизирует коррозионную стойкость, эффективно снижает поглощение водорода и повышает прочность циркония, в основном, за счет твердорастворного упрочнения [2].

Из данных сплавов изготавливаются тепловыделяющие элементы, тепловыделяющие сборки и другие конструкции ядерных реакторов, но в результате реакций (n, α), протекающих в ядерном реакторе, сплавы циркония подвергаются сильному воздействию нейтронного облучения, что приводит к изменению структурных характеристик: эрозионному повреждению и образованию пузырей гелия в данных сплавах и т. д. [3] Структурные свойства любого сплава оказывают непосредственное влияние на его механические свойства, следовательно, структурный анализ облученного образца имеет решающее значение.

В настоящей работе предложено изучить влияние плазменного воздействия на цирконий, приводящего к модифицированию его структуры и легированию дополнительными атомами ниобия и меди, на радиационные эффекты при облучении ионами гелия.

Объектом исследования являлись образцы технически чистого Zr (образец № 23), на которые наносились однослойное покрытие ниобия и двухслойное покрытие ниобия и меди методом вакуумно-дугового осаждения.

Толщина покрытий составляла около 2 мкм. Впоследствии образцы циркония с металлическими покрытиями обрабатывались компрессионными плазменными потоками, которые приводили к плавлению приповерхностного слоя и созданию сплавов Zr-Nb (образец № 36) и Zr-Nb-Cu (образец № 39) путем поверхностной кристаллизации из расплавленного состояния. Сформированные сплавы подвергались облучению ионами гели с энергией 40 кэВ и дозами от 0.5×10^{17} до 5.0×10^{17} см⁻². Фазовый состав модифицированных облученных слоев исследовался с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Ultima IV Rigaku в медном излучении.

На рисунке 1 представлены дифрактограммы образцов Zr и Zr-Nb после облучения ионами гелия при различных дозах. Рентгеноструктурный анализ, который является основным методом для изучения структуры образцов, показал, что облучение образцов нелегированного циркония не приводит к изменению его фазового состава и в его структуре наблюдается исключительно низкотемпературная модификация циркония с гексагональной решеткой. Легирование ниобием и медью образцов циркония при помощи воздействия плазменных потоков приводит к формированию твердых растворов на основе высокотемпературной кубической фазы циркония β-Zr(Nb) и β-Zr(Nb,Cu), стабилизируя ее при комнатной температуре. Помимо этого, взаимодействия плазмообразующего газа – азота с поверхностью циркониевых образцов способствует образованию нитрида циркония ZrN.

Для обеих фаз циркония были найдены параметры элементарной ячейки. Т. к. α-Zr имеет гексагональную решетку, а β-Zr – объемноцентрированную кубическую, то параметры решетки *a* и *c* рассчитывались для дифракционных линий (110) и (102) по формулам (1) и (2), для β-Zr – по дифракционной линии (110) по формуле (3). На рисунке 2 представлены графики зависимости параметров решетки от дозы облучения.

$$\frac{1}{d_{102}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{1}{a^2} + \frac{4}{c^2} \tag{1}$$

$$\frac{\frac{1}{d_{110}^2} = \frac{1}{a^2}}{\frac{1}{d_{110}^2} = \frac{2}{a^2}}$$
(2)
(3)



Рисунок 1 – Дифрактограммы образцов Zr (а) и Zr-Nb (б), подвергнутых облучению ионами гелия энергией 40 кэВ



Рисунок 2 – Зависимость параметров решётки α-Zr (a, б) и β-Zr (в) от дозы облучения

По сравнению с табличным значением параметров решетки для α -Zr ($a_0 = 3,2332$ Å и $c_0 = 5,1466$ Å), значения, получаемые на эксперименте, оказываются завышенными. Это может быть связано с внедрением атомов гелия в кристаллическую решетку, которые приводят к ее растяжению. Исходя из рисунка 2 можно заметить, что параметр решетки α -циркония в сплаве Zr-Nb-Cu выше, чем в сплаве Zr-Nb. Параметр решетки для твердого раствора на основе β -Zr по сравнению с табличным ($a_0 = 3,5680$ Å) для сплава Zr-Nb-Cu оказывается заниженным. Также можно заметить, что при легировании циркония медью и ниобием, происходит внедрение легированных атомов в решетку циркония, поэтому параметр решетки оказывается завышенным. При облучении исследуемых образцов различными дозами параметр решетки *с* для α -Zr и *a* для β -Zr меняется незначительно. Параметр решетки *a* для α -Zr при облучении с дозой $D_1 = 0,5 \cdot 10^{17}$ см⁻² принимает наибольшее значение по сравнению с параметрами решетки при облучении с большими дозами.

Таким образом, в работе показана возможность формирования сплавов Zr-Nb и Zr-Nb-Cu с помощью воздействия компрессионных плазменных потоков. Показано влияние состава сплава на изменение его параметров решетки при облучении ионами гелия.

Список литературы

1. Кириченко, В. Г. Ионное и лазерное облучение сплавов циркония / В. Г. Кириченко, Т. А. Коваленко // Journal of Kharkiv National University», physical series «Nuclei, Particles, Fields». – 2013. – № 1069. – Р. 58–65.

2. Negut, Gh. The irradiation effects on zirconium alloys / Gh. Negut, M. Ancuta, V. Radu, S. Ionescu, V. Stefan, O. Uta, I. Prisecaru, N. Danila // Journal of Nuclear Materials. – 2007. – № 362. – P. 300–308.

3. Khan, Atika. Structural characterization of Zircaloy-4 subjected to helium ions irradiation of variable fluence / Atika Khan, Mohsin Rafiquea, Naveed Afzal, Zubair Khaliq, R. Ahmad // Nuclear Materials and Energy. – 2019. – № 20. – P. 100690.

In this work, the following samples were irradiated with He ions with an energy of 40 keV: Zr, Zr-Nb, Zr-Nb-Cu, pretreated with plasma streams. The structural and phase state of the samples under study, as well as the effect of ion irradiation and plasma treatment on their hardness, have been studied.

Деменчук Наталья Олеговна, студентка 5-го курса физического факультета, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, natalia.demenchuk@yandex.by.

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

УДК 538.91

А. С. ДОВГАЛЮК

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ВОЛЬФРАМА, ЛЕГИРОВАННОГО МЕДЬЮ И НИОБИЕМ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПЛАЗМЕННОГО ПОТОКА

Представлены структура поверхности, фазовый состав вольфрама, легированного медью и ниобием. Образцы вольфрама с покрытием меди и ниобия обрабатывались компрессионным потоком плазмы с различной плотностью поглощенной энергии.

Вольфрам и его сплавы являются перспективными материалами для применения в условиях высоких температур, что связано с их высокой температурой плавления. Однако вместе с тем, вольфрам обладает высокой температурой перехода от пластичности к хрупкости (200–400 °C), что при высоких температурах приводит к ухудшению механический свойств и охрупчиванию. В настоящее время активно обсуждается вопрос о создании композиционных структур на основе вольфрама и меди (W-Cu композиты), которые обладают повышенной радиационной стойкостью и теплопроводимостью [1].

Вольфрам и медь являются несмешивающимися элементами как в жидкой, так и в твердой фазах, за счёт чего кристаллизация такого двухкомпонентного сплава будет приводить к формированию двухфазной системы с высокой долей межфазных границ. С другой стороны, несмешиваемость вольфрама и меди в жидком состоянии делает практически невозможным их совместное плавление и перемешивание [2].

Решить эту проблему можно, добавив в систему третий элемент, в качестве которого можно рассматривать ниобий. Ниобий отличается высокой температурой плавления и низкой температурой перехода от пластичности к хрупкости (196 °C). Этот элемент легко образует твёрдый растворы с вольфрамом и медью при высоких температурах, поэтому, предлагается его использовать для создания трехкомпонентных сплавов W-Cu-Nb [3–4].

Целью настоящей работы являлось установление особенностей структурного состояния сплавов W-Cu-Nb, сформированных воздействием компрессионных плазменных потоков на образцы вольфрама с предварительным нанесением покрытий ниобия и меди.

В работе использовались образцы технически чистого вольфрама диаметром 12 мм и толщиной 2 мм, на поверхность которых наносилось покрытие меди и ниобия 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 10 см, изменять плотность поглощенной энергии в пределах, необходимых для плавления как покрытия, 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.

В результате плавления приповерхностного слоя системы (Cu+Nb)/W происходит перемешивание трёх компонент сплава в жидкофазном режиме [5]. При проведении фазового анализа с помощью малоугловой рентгеновской дифракции в модифицированном слое обнаружены фазы меди и вольфрама, фазы ниобия не обнаружены (рис. 1). Также на дифрактограммах можно заметить рядом с основными пиками вольфрама уширенные дифракционные максимумы, соответствующие твёрдому раствору W(Nb). При плотности поглощенной энергии $Q = 35 \text{ Дж/см}^2$ чётко видны как дифракционные максимумы твёрдого раствора, так и дифракционные максимумы вольфрама, при большей же энергии более чётко видны дифракционные 1 максимумы твёрдого раствора, что может говорить о большей интенсивности перемешивания и более однородном составе.

Интенсивность дифракционных максимумов меди уменьшается при увеличении плотности поглощённой энергии и не входит в твёрдый раствор, формируясь отдельной фазой.

Также наблюдается фаза нитрида Nb₄N₃, образующаяся за счёт взаимодействия с атомами плазмообразующей среды, в которой происходила обработка. Согласно результатам элементного анализа, проведённого методом рентгеноспектрального микроанализа, содержание меди в образцах, сформированных при поглощённой энергии $Q = 35 \text{ Дж/см}^2$, составляет 19.4 ат. %, а ниобия 41 ат. %, при максимальной плотности поглощённой энергии содержание меди 16.78 ат. % и ниобия 39.9 ат. %. Уменьшение содержания меди в образцах может говорить о частичной эрозии поверхности с последующим удалением меди за счет испарения, абляции либо гидродинамического растекания.



Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы после воздействия КПП W-Cu-Nb

Были рассчитаны параметры решётки для вольфрама и твёрдого раствора W(Nb). Так, при плотности поглощенной энергии $Q = 35 \text{ Дж/см}^2$ параметр решётки вольфрама составляет $a_w = 0,3166$ нм, а твёрдого раствора $a_{\text{тв.р.}} = 0,3218$ нм. Для энергии $Q = 55 \text{ Дж/см}^2$ наблюдается только дифракционный максимум твёрдого раствора с параметром решетки $a_{\text{тв.р.}} = 0,3196$ нм.

Воздействие КПП с выбранными энергетическими режимами приводит к плавлению поверхностного слоя, вследствие чего происходит изменение его морфологии. Так, на РЭМ-изображении образца, обработанного с плотностью поглощённой энергии Q = 35 Дж/см² можно наблюдать наличие меди и не полностью расплавившегося ниобия. После воздействия КПП при Q = 55 Дж/см² имеет место полное плавление поверхности (рисунок 16). На соответствующем РЭМ-изображении можно заметить увеличение количества трещин, появление которых обусловлено скоростным процессом охлаждения и кристаллизации, способствующих возникновению высокого уровня термоупругих напряжений, превосходящих предел прочности материала.



Рисунок 2 – РЭМ-изображения поверхности после воздействия КШП при Q = 35 Дж/см² (а) и после воздействия КШП при Q = 55 Дж/см² (б)

Таким образом, в работе показана перспективность использования компрессионных плазменных потоков для формирования композита W-Cu-Nb путем их воздействия на вольфрам с предварительно сформированным покрытием меди и ниобия. За счёт увеличения плотности поглощённой энергии можно получать более однородный состав твёрдого раствора W(Nb). Согласно результатам рентгеноструктурного анализа медь не входит в состав твёрдого раствора и формируется отдельной фазой, что так же видно на РЭМ-изображениях.

Список литературы

1. Philipps V. Journal of Nuclear Materials. – 2011. – № 415. – P. 2.

2. 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.

3. Luo, L. M. Influence of Nb content on the microstructure and deuterium retention of W–Nb alloys / L. M. Luo, J. B. Chen, J. S. Lin, X. Zan, X. Y. Zhu, Q. Xu, Y. C. Wu // Fusion Eng. Des. – 2018. – № 129. – P. 120–129.

4. Zhuo, L. Enhanced mechanical and arc erosion resistant properties by homogenously precipitated nanocrystalline fccNb in the hierarchical W-Nb-Cu composite / L. Zhuo, Z. Zhao, Z. Qin, Q. Chen, S. Liang, X. Yang, F. Wang // Composites Part B. – 2018.

5. Углов, В. В. Конвективный массоперенос в поверхностных слоях титана, подвергнутого воздействию компрессионными плазменными потоками / В. В. Углов, В. И. Шиманский, Н. Н. Черенда, В. М. Асташинский, Н. Т. Квасов // Физика и химия обработки материалов. – 2012. – № 6. – С. 31–39.

In this paper, the surface structure and phase composition of tungsten alloyed with copper and niobium are presented. Tungsten samples coated with copper and niobium were treated with a compression plasma stream with different absorbed energy densities.

Довгалюк Анастасия Сергеевна, студентка 5-го курса, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, dovgalyukna@gmail.com.

Научный руководитель – Шиманский Виталий Игоревич, кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра физики твёрдого тела и нанотехнологий, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, shymanskiv@mail.ru.

УДК 539.21

Д. Ю. ДОРОГОКУПЕЦ

ВЛИЯНИЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ ГЕЛИЕМ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЦИРКОНИЯ, ОБРАБОТАННОГО КОМПРЕССИОННЫМИ ПЛАЗМЕННЫМИ ПОТОКАМИ

Проведено облучение ионами гелия энергией 40 кэВ с дозами 0,5–5,0×10¹⁷ см⁻² образцов циркония, предварительно обработанных компрессионными плазменными потоками. Был проведен анализ поверхности образцов при помощи растровой электронной микроскопии.

На сегодняшний день цирконий является одним из перспективных материалов для использования его в ядерной энергетике. Цирконий используется как упрочняющий легирующий элемент, так и основа сплавовдля конструкционных и поглощающих материалов ядерных реакторов. Из-за широкого применения в атомной промышленности, изучение механических свойств циркония и его сплавов представляет практический интерес, особенно после радиационного повреждения. Во время эксплуатации в ядерных реакторах в цирконий вводится большое количество радиационных дефектов, накопление которыхприводит к негативным последствиям. Одним из таких радиационных эффектов является разиационное распухание. Предполагается, что механизм радиационного распухания является результатом разделения промежуточных петель в призматической плоскости и вакансионных петель в базисной плоскости [1]. Накопление радиационных дефектов в материалах обуславливается их структурно-фазовым состоянием, модифицирование которого может привести к подавлению дефектообразования при ионном и нейтронном облучении. В настоящей работе предложено использовать модифицирование поверхностного слоя циркония воздействием высокоэнергетических импульсных компрессионных плазменных потоков (КПП). Целью данной работы являялось установления потоков и их влияния на радиационные повреждения при облучении ионами гелия.

Объектом исследования являлись образцы технически чистого сплава циркония, содержащие минимальное количество примесей. Размеры образцов составляют 5×5 мм, толщина около 2 мм. Образцы подвергались воздействию КПП в магнитоплазменном компрессоре компактной геометрии, который работал в режиме газового разряда в остаточной атмосфере азота (давление 400 Па). Длительность импульсного плазменного потока достигала 100 мкс. Для модифицирования приповерхностного слоя циркония плазменным потоком были выбраны режимы, обеспечивающие передачу образцу тепловой энергии, достаточной для его плавления. Модифицированные образцы циркония облучались ионами гелия с энергией 40 кэВ и дозами D (0,5–5,0)×10¹⁷ см⁻². Для изучения структурно-фазового состояния модифицированных и имплантированных слоев использовались методы растровой электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Результаты растровой электронной микроскопии показали, что облучение исходных образцов циркония ионами гелия с дозами менее $3,0 \times 10^{17}$ см⁻² не приводит к заметным изменениям морфологии поверхности (рис. 1*a*). В данном случае рельеф поверхности полностью повторяет рельеф необлученного образца, на котором явно проявляются полоски, полученные при механической шлифовке. Однако увеличение дозы облучения до $5,0 \times 10^{17}$ см⁻² вызывает формирование кратеров средним размером 2–4 мкм и расположенных друг относительно друга на расстояниях 10–15 мкм (рис. 1*б*).

Предварительная обработка поверхности образцов циркония КПП приводит к модифицированию поверхностного слоя, заключающегося в его плавлении и скоростной кристаллизации [2]. Такие условия

нагрева и охлаждения существенно влияют на зеренную структуру сплава, которая становится более дисперсной. Результаты изучения морфологии поверхности таких образцов циркония после ионного облучения показали, что облучение с максимально использованной дозой 5.0×10^{17} см⁻² кратеров на поверхности не обнаруживается (рис. 1*в*). Можно предположить, что измельчение зеренной структуры после плазменной обработки, сопровождаемое повышением объемной доли межзеренных границ, способствует ускорению миграции имплантированных ионов гелия, предотвращающей их накопление в приповерхностной области. Таким образом, исключается возможность скопления ионов гелия с образованием пузырей и отслоения участков поверхности.



Рисунок 1 – РЭМ-изображения участков поверхности циркония до плазменной обработки (a, б) и после плазменной обработки (в)

Исходя из профиля распределения атомов гелия в цирконии, имплантированных при энергии 40 кэВ, полученного с помощью программы SRIM, видно, что максимум концентрации (рис. 2a) и максимум радиационного повреждения (рис. 2δ) находятся на глубине 200–250 нм. Также следует отметить, что при облучении образца циркония, обработанного КПП, ионами гелия с аналогичной энергией, глубина имплантации, а также область дефектообразования будут локализоваться в модифицированном слое.



Рисунок 2 – Профиль распределения ионов гелия (а) и радиационного повреждения (б) в цирконии

Таким образом, в работе показано, что увеличение дозы облучения ионами гелия от 0.5×10^{17} до 5.0×10^{17} см⁻² приводит к эрозии поверхности циркония, а обработка КПП перед облучением снижает эффект разрушения поверхности.

Список литературы

1. Liu, S.-M. Effect of ordered helium bubbles on deformation fracture behavior of α -Zr / S.-M. Liu, S.-H. Li & W.-Z. Han // Journal of Materials Science & Technology. – 2019. – Vol. 35. – P. 1466–1472.

2. Шевелёва, В. В. Окисление циркониевого сплава, обработанного компрессионными плазменными потоками / В. И. Шиманский, В. М. Асташинский, А. М. Кузьмицкий // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2022. – № 4. – С. 93–101.

In this work, irradiation with helium ions with an energy of 40 keV with doses of $0.5-5.0 \times 10^{17}$ cm⁻² of zirconium samples pretreated with compression plasma streams was carried out. The surface of the samples was analyzed using scanning electron microscopy.

Дорогокупец Даниил Юрьевич, студент 4-го курса физического факультета, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, vinniethemurderer@gmail.com.

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

УДК 535.343.3

Е. Н. ЖАРКОВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНИЦ ПРИМЕНИМОСТИ ЗАКОНА БУГЕРА – ЛАМБЕРТА – БЕРА ДЛЯ БЕНЗОТИАЗОЛОВОГО КРАСИТЕЛЯ С УВЕЛИЧЕННОЙ СИСТЕМОЙ *п*-ЭЛЕКТРОННОГО СОПРЯЖЕНИЯ

Содержатся результаты исследований спектров поглощения водных растворов нового бензотиазолового флуоресцентного красителя, имеющего большую систему *π*-электронного сопряжения, и определение предельно допустимой концентрации молекул красителя, при которой отклонением от закона Бугера – Ламберта – Бера можно пренебречь.

При исследовании спектральных свойств растворов новых молекулярных соединений необходимо понимать, в каком состоянии находятся молекулы этих соединений. Различным состояниям молекулы могут соответствовать различные спектральные свойства, что будет находить отражения в спектрах поглощения и флуоресценции. Согласно основному закону светопоглощения (закону Бугера – Ламберта – Бера) [1], оптическая плотность **D**, раствора пропорциональна концентрации **C** поглощающих молекул:

$$D_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} C l_{\nu} \tag{1}$$

где 🛃 – молярная экстинкция, l – толщина светопоглощающего слоя раствора.

Наблюдаемые на опыте отклонения от закона (1) могут быть вызваны физико-химическими причинами, которые включают в себя явления, связанные с изменением состояния поглощающих молекул при увеличении концентрации. Сюда могут быть отнесены агрегация, полимеризация, образование комплексов в растворах и другие процессы. Многие молекулярные соединения с развитой системой π -электронного сопряжения с ростом концентрации проявляют склонность к агрегации, которая обеспечивается благодаря наличию межмолекулярных взаимодействий. Агрегация приводит к заметным изменениям спектрально-люминесцентных свойств [2].

Целью настоящей работы является исследование спектров поглощения водных растворов нового бензотиазолового флуоресцентного красителя, имеющего большую систему *π*-электронного сопряжения (рисунок 1, вставка), и определение предельно допустимой концентрации молекул красителя, при которой отклонением от закона Бугера – Ламберта – Бера можно пренебречь.

Измерения спектров поглощения выполняли с помощью спектрофотометра Specord 200 (Carl Zeiss, Германия) в диапазоне от 200 нм до 800 нм с шагом 1 нм. Измерения спектров поглощения водных растворов красителя проводили в кварцевых кюветах с толщиной светопоглощающего слоя 2 мм и 10 мм, а также путем размещения раствора между покровными стеклами (для высоких концентраций). Характерной особенностью исследуемого красителя является его катионная форма в водном растворе при нейтральных значениях pH, благодаря чему обеспечивается его хорошая растворимость в воде в широком интервале концентраций. Для

проведения спектральных исследований был приготовлен концентрированный водный раствор красителя (в бидистиллированной воде) с концентрацией 1,73 ммоль/л. Рабочие растворы готовились путем разбавления необходимого объема концентрированного раствора в бидистиллированной воде.

Спектры поглощения исследуемого красителя в водном растворе с различными концентрациями при нейтральных значениях pH представлены на рисунке 1. Можно видеть, что при низких концентрациях (примерно 2–10 мкмоль/л) максимум спектра поглощения расположен на длине волны $\lambda_{\text{макс}} = 518$ нм, а полуширина $\Delta\lambda$ спектра составляет ~100 нм. При значительно больших концентрациях можно наблюдать изменение формы спектра поглощения и смещение его максимума в сторону меньших длин волн. Так, при концентрации 0,865 ммоль/л (спектр 7 на рисунке 1) максимуму спектра соответствует длина волны 500 нм, а полуширина спектра осталась близкой к 100 нм. Однако при концентрации 1,73 ммоль/л спектр поглощения красителя (спектр 8 на рисунке 1) по своей форме уже существенно отличается от спектра поглощения при низких концентрациях. Это отражается в положении максимума спектра на длине волны $\lambda_{\text{макс}} = 478$ нм, а также в меньшей полуширине спектра ($\Delta\lambda \approx 85$ нм) и особой асимметрии формы спектра.

Описанные изменения спектра поглощения красителя с ростом его концентрации в водном растворе могут свидетельствовать в пользу формирования агрегированной формы красителя, которая по своим оптическим (абсорбционным) свойствам заметно отличается от мономерной формы красителя. При низких концентрациях в растворе преобладает, очевидно, мономерная форма красителя, а при увеличении концентрации вероятность образования агрегатов красителя возрастает. Это приводит, в частности, к нарушению пропорциональности между оптической плотностью *D* на некоторой длине волны λ и концентрацией *C* красителя.



На вставке показана структурная химическая формула исследуемого красителя; спектрам 1–6 соответствуют концентрации красителя от 1,73 до 10,38 мкмоль/л с шагом 1,73 мкмоль/л; спектру 7 соответствует концентрация 0,865 ммоль/л (спектр умножен на 0,065); спектр 8 получен при концентрации 1,73 ммоль/л и умножен на 3,5 (раствор помещался между покровными стеклами)



В связи с вышеизложенным, возникает необходимость определения предельно допустимой концентрации C_{δ} исследуемого красителя в водном растворе, при которой отклонение от закона Бугера-Ламберта-Бера еще можно не учитывать. При превышении данной концентрации следует ожидать заметного отклонения оптической плотности раствора, измеренной фотометрически, от оптической плотности, предсказываемой теоретически. Основной проблемой является выбор критерия, по которому будет оцениваться предельная концентрация C_{δ} красителя.

На рисунке 2*a* представлен график зависимости измеренной оптической плотности $D_{a,\lambda}$ от концентрации *C* красителя для длины волны $\lambda = 500$ нм (точки на графике). Используя область данного графика, соответствующую низким концентрациям (C < 0.6 ммоль/л), с помощью метода наименьших квадратов определили параметры линейной зависимости $D_{\tau,\lambda} = kC + b$ для длины волны $\lambda = 500$ нм. По полученным параметрам построили график теоретической зависимости $D_{\tau,\lambda} = c$ в пределах концентрации красителя от 1,73 мкмоль/л до 0,18 ммоль/л (рисунок 2*a*, прямая линия). Относительное отклонение δ_{λ} экспериментально измеренной оптической плотности $D_{\tau,\lambda}$ определяли с помощью выражения

$$\delta_{\lambda} = \frac{D_{\tau,\lambda} - D_{s,\lambda}}{D_{\tau,\lambda}}.$$
(2)

График зависимости величины δ_{λ} от концентрации красителя показан на рисунке 2*б*. В данной работе в качестве критерия нахождения предельной концентрации C_{δ} красителя принято относительное отклонение $\delta_{KP} \approx 3\sigma$, которое будет называть критическим. Здесь величина σ представляет собой среднее квадратичное отклонение значений δ_{λ} , вычисленных в области малых концентрации (C < 0.6 ммоль/л):

đ

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (\delta_{\lambda i} - \langle \delta_{\lambda} \rangle)^2}{N - 1}}.$$
(3)



Рисунок 2 – Зависимость оптической плотности **D**_λ водного раствора красителя на длине волны 500 нм от его концентрации (*a*), а также зависимость относительного отклонения **δ**_λ от концентрации (*δ*)

В результате вычислений получили значение среднего квадратичного отклонения $\sigma = 1.34\%$, следовательно, критическое значение $\delta_{\rm KEP} \approx 4\%$. Из графика на рисунке 26 можно видеть, что данному значению $\delta_{\rm KEP}$ соответствует концентрация красителя, примерно равна 0,15 ммоль/л. Таким образом, можно утверждать, что предельно допустимая концентрация красителя, при которой относительное отклонение измеряемой оптической плотности от предсказанной на основании закона Бугера-Ламберта-Бера не превышает 4 %, равна 1,5·10⁻⁴ моль/л. При превышении указанной концентрации красителя в водном растворе следует ожидать заметного отклонения от основного закона светопоглощения.

Список литературы

1. Физическая энциклопедия / гл. ред. А. М. Прохоров. – М. : Сов. энциклопедия. – 1988. – Т. I. – С. 232.

2. Южаков, В. И. Агрегация молекул красителей и ее влияние на спектрально-люминесцентные свойства растворов / В. И. Южаков // Успехи химии. – 1992. – Т. 61. – С. 1114–1141.

The work contains the results of studying the absorption spectra of aqueous solutions of a new benzothiazole fluorescent dye, which has a large π -electron conjugation system, and the determination of the maximum allowable concentration of dye molecules, at which the deviation from the Bouguer-Lambert-Beer law can be neglected.

Жаркова Елизавета Николаевна, студентка 1-го курса физико-технического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, lizalivel2004@gmail.com.

Научный руководитель – Лавыш Андрей Валентинович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики физико-технического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, andrewlavysh@mail.ru.

УДК 544.032.4

Я. Ю. ЖУРАВЛЁВА

ХИМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ СЛОИСТЫХ КИСЛОРОДДЕФИЦИТНЫХ ПЕРОВСКИТОВ Nd(Ba,Sr)(Fe,Co,Cu)₂O₆₋₈

На основании результатов дилатометрии, термогравиметрии и иодометрического титрования определены значения коэффициентов химического расширения слоистых перовскитов $NdBa_{1-x}Sr_xFeCo_{0,5}Co_{0,5}O_{6-\delta}$ (x = 0,00-1,00). Установлено влияние катионного и анионного состава фаз $NdBa_{1-x}Sr_xFeCo_{0,5}Co_{0,5}O_{6-\delta}$ на величину коэффициента их химического расширения.

Слоистые оксиды с перовскитной структурой А'А"В'В"О_{6-б} (А – Ү, редкоземельный элемент (РЗЭ), А" – щелочноземельный элемент (ЩЗЭ), В', В" - 3d-металл) характеризуются комплексом уникальных свойств и содержат в своем составе т. н. слабосвязанный кислород (1-б), благодаря чему могут найти применение в качестве функциональных материалов различного назначения: катализаторов окисления углеводородов, рабочих элементов полупроводниковых газовых сенсоров, электродных материалов ТОТЭ, контейнеров кислорода и др. [1-4]. На сегодняшний день слоистые кислороддефицитные перовскиты, в частности кобальтиты LnBaCo₂O_{6-б} (Ln – P3Э), являются одними из наиболее перспективных катодных материалов среднетемпературных ТОТЭ на базе кислородион- и протонповодящих твердых электролитов [4]. Их преимущества заключаются в высокой электрохимической активности в реакции восстановления кислорода, а также больших значениях удельной электропроводности. Регулирование и тонкую настройку свойств этих объектов осуществляют путем варьирования их катионного состава. Так, например, гетеровалентное замещение кобальта другими 3*d*-металлами позволяет снизить коэффициент термического расширения (КТР) слоистых кобальтитов, превышающий значения КТР обычно используемых в ТОТЭ твердых электролитов (КТР электролитных материалов YSZ и GDC составляют $(10-11) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $(12-13) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно [5]), а изовалентное замещение бария другими ЩЗЭ позволяет влиять на электротранспортные и физико-химические свойства [6].

Температурные зависимости относительного удлинения и параметров кристаллической структуры перовскитов обычно нелинейны, что может быть связано как со структурными фазовыми переходами, протекающими в этих объектах при нагревании (фазовое расширение), так и с выделением из их структуры части слабосвязанного кислорода (химическое расширение) [7]. В литературе при исследовании подобных объектов обычно используют значения средних КТР ($\bar{\alpha}$). Для более точного описания расширения с точки зрения как практики, так и теории необходим более детализированный подход, подразумевающий разделение различных вкладов в расширение: термического, химического и др.

В данной работе на основании результатов дилатометрии и иодометрии осуществлено выделение химического вклада в расширение образцов твердых растворов $NdBa_{1-x}Sr_xFeCo_{0,5}Co_{0,5}O_{6-\delta}$ (x = 0,00-1,00), а также изучено влияние их катионного состава и кислородной нестехиометрии на его величину.

Образцы твердых растворов $NdBa_{1-x}Sr_xFeCo_{0,5}Co_{0,5}O_{6-\delta}$ (x = 0,00; 0,20, 0,40, 0,60, 0,80 и 1,00) были получены керамическим методом [8] из Nd_2O_3 (HO-Л), BaCO₃ (ч.), SrCO₃ (ч.), Fe₂O₃ (ос.ч.), CuO (ч.д.а.), Co₃O₄ (ч.) по следующей реакции:

$$1/2Nd_2O_3 + (1-x)BaCO_3 + xSrCO_3 + 1/2Fe_2O_3 + 1/6Co_3O_4 + 1/2CuO + (5/6-\delta)/2O_2 =$$

= NdBa_{1-x}Sr_xFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O<sub>6-
$$\delta$$</sub> + CO₂ \uparrow .

Отжиг образцов проводили на воздухе 40 ч при 1173 К, а спекание – при 1273 К в течение 9 часов. Определение индекса кислородной нестехиометрии (δ) проводили при помощи иодометрического титрования, где в качестве реагентов применялись растворы Na₂S₂O₃ (0,1 н), KI (0,1 н), HCl (конц.), крахмала (1%). Идентификацию образцов проводили с помощью рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, CuK_α-излучение). Значения кажущейся плотности образцов ($\rho_{каж}$) определяли по их массе и геометрическим размерам. Пористость (П) образцов рассчитывали по формуле:

$$\Pi = \left(1 - \frac{\rho_{\kappa a \mathscr{K}}}{\rho_{pehm}}\right) \cdot 100 \ \% ,$$

где $\rho_{\text{рент}}$ – рентгенографическая плотность.

Исследование термической стабильности производили на воздухе (300–1100 К, скорость 5 К/мин., термоаналитическая система TGA/DSC-1/1600 HF). Термическое расширение керамических образцов исследовали дилатометрическим методом на кварцевом дилатометре DIL 402PC (Netzsch, Германия) (300–1100 К, скорость 5 К/мин.).

На основании данных дилатометрических исследований (рисунок *a*, *б*) были получены значения средних КТР ($\bar{\alpha}$) образцов во всем исследованном интервале температур 320–1100 К и для линейных участков зависимостей $\Delta l/l_0 = f(T)$ ($\bar{\alpha}_1$, $\bar{\alpha}_2$), причем $\bar{\alpha}_1$ соответствует термическому $\left(\frac{\partial(\Delta M_0)}{\partial T}\right)_{\pi}$, $\bar{\alpha}_2$ – термическому и химическому $\left(\frac{\partial(\Delta M_0)}{\partial 5}\right)_{\pi}$ расширению. На основании иодометрии и термического анализа (рисунок *s*) получали зависимости индекса кислородной нестехиометрии (δ) фаз NdBa_{1-x}Sr_xFeCo_{0.5}Co_{0.5}O_{6- δ} от температуры (рисунок *c*). Разделение термического и химического вкладов в расширение образцов проводили по схеме [9]:

$$\begin{aligned} \alpha &= \alpha_T + \alpha_\delta, \\ \alpha_T &= \left(\frac{\partial (\Delta M_0)}{\partial T}\right)_\delta, \\ \alpha_\delta &= \left(\frac{\partial (\Delta M_0)}{\partial \delta}\right)_T. \end{aligned}$$

При этом полагали, что значение КТР не зависит от содержания кислорода в образцах, а на величину КХР не влияет изменение температуры.

По полученным зависимостям химического расширения от содержания слабосвязанного кислорода (рисунок ∂) находили значения КХР (α_{δ}) (таблица). На рисунке \mathcal{K} приведена зависимость КХР образцов от δ_{cp} – среднего значения индекса кислородной нестехиометрии, определенного по диапазону, использованному для расчета коэффициента химического расширения.



Рисунок 1 – Температурные (a, б, в, г) зависимости относительного удлинения (a), химического расширения (б), потери массы (в) и индекса кислородной нестехиометрии (г), зависимости химического расширения от содержания слабосвязанного кислорода (d), зависимости КХР от степени замещения (e) и средней величины индекса кислородной нестехиометрии (ж) керамики состава NdBa_{0.8}Sr_{0.2}FeCo_{0.5}Co_{0.5}O₆₋₈

Согласно данным РФА, все синтезированные образцы NdBa_{1-x}Sr_xFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{6-δ} (x = 0,00-1,00) были однофазными и при $0,00 \le x \le 0,40$ имели структуру тетрагонально искаженного перовскита ($a = b \approx a_p$, $c \approx 2a_p$), а при $0,60 \le x \le 1,00$ – кубического ($a = a_p$), параметр перовскитной ячейки (a_p) которых уменьшался с ростом замещения бария стронцием (таблица), что может быть связано как с уменьшением размера ионов в позициях

бария (для к. ч. = 12 $R_{Ba^{2+}}$ = 1,610 Å и $R_{Sr^{2+}}$ = 1,44 Å [10]), так и с увеличением содержания слабосвязанного кислорода. Кажущаяся плотность образцов изменялась в пределах 4,77–6,17 г/см³, уменьшаясь с ростом степени замещения бария стронцием и стронция барием, что говорит об ухудшении спекаемости керамики NdBa₁₋ _xSr_xFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O₆₋₆ при таком взаимозамещении.

Таблица – Структура, перовскитный параметр (a_p) , индекс кислородной нестехиометрии (δ) , температура начала потери массы (T^*) и излома $(T^{\#})$ на зависимостях $\Delta l/l_0 = f(T)$, величины средних $(\bar{\alpha}, \bar{\alpha}_1, \bar{\alpha}_2)$ КТР, термического (α_T) и химического (α_δ) вкладов в расширение, кажущаяся плотность $(\rho_{\text{каж}})$ и пористость (П) твердых растворов NdBa_{1-x}Sr_xFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{6- δ}

x	Структура	a_p	δ	<i>T</i> *, K	<i>T</i> [#] , K	$\bar{\alpha}$ ·10 ⁶ , K ⁻¹	$ \begin{array}{c} \bar{\alpha}_1 = \\ \alpha_T \cdot 10^6, \\ \mathrm{K}^{-1} \end{array} $	$\bar{\alpha}_2 \cdot 10^6, K^{-1}$	$\alpha_{\delta} \cdot 10^3$	ρ _{каж} , г/см ³	П, %
0,00	Т	3,890	0,28	655	660	17,8	16,0	18,9	8,6	6,17	9,9
0,20	Т	3,883	0,18	625	630	19,2	16,1	20,4	8,6	4,77	28,3
0,40	Т	3,871	0,19	615	630	18,2	15,4	21,0	11,8	4,78	28,4
0,60	К	3,857	0,12	630	660	18,1	15,1	21,8	12,6	5,65	14,5
0,80	К	3,850	0,12	680	890	16,5	16,2	21,9	15,8	5,60	7,8
1,00	К	3,839	0,18	815	920	16,7	16,0	23,5	15,4	5,99	6,6

Согласно результатам термического анализа, образцы были термически стабильны до температур $T^* = 615-815$ К, выше которых наблюдалась небольшая потеря массы образцами (0,5–0,8 мас.%), обусловленная выделением из них слабосвязанного кислорода. На зависимости относительного удлинения от температуры наблюдается излом при $T^{\#}$, сопровождающийся резким возрастанием КТР, что также связано с выделением из образцов слабосвязанного кислорода.

Значения средних КТР изменялись в пределах $(16,5-19,2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и, в целом, уменьшались при замещении бария стронцием. Значения средних КТР в интервале до точки излома на кривой (δ = const), обусловленные термическим расширением, изменялись в пределах $(15,1-16,2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и уменьшались при взаимозамещении бария стронцием и стронция барием, что говорит об уменьшении степени ангармонизма колебаний атомов решетки в этих фазах при таком замещении. Значения КХР перовскитов NdBa_{1-x}Sr_xFeCo_{0,5}Co_{0,5}Co_{0,5}O_{6- δ} изменялись в пределах $(8,6-15,8) \cdot 10^{-3}$, немонотонно увеличивались при замещении бария стронцием, и, в целом, (рисунок, *е*, *ж*) уменьшались с ростом индекса кислородной нестехиометрии.

Таким образом, в работе изучены образцы твердых растворов $NdBa_{1-x}Sr_xFeCo_{0,5}Co_{0,5}O_{6-\delta}$ (x = 0,00-1,00), исследованы их структура и термические свойства. Получены данные о кислородной нестехиометрии и зависимости относительного удлинения и потери массы от температуры, на основе которых был выделен химический вклад в расширение образцов. Найдено, что значения КХР керамики $NdBa_{1-x}Sr_xFeCo_{0,5}Co_{0,5}O_{6-\delta}$ возрастали с ростом степени замещения бария стронцием и уменьшались с ростом индекса кислородной нестехиометрии.

Список литературы

1. Kaur, P. Review of perovskite-structure related cathode materials for solid oxide fuel cells / P. Kaur, K. Singh // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46, № 5. – P. 5521–5535.

2. Zhu, X. Perovskites as geo-inspired oxygen storage materials for chemical looping and three-way catalysis: A perspective / X. Zhu, K. Li, L. Neal, F. Li // ACS Catalysis. – 2018. – Vol. 8, № 9. – P. 8213–8236.

3. Recent development of perovskite oxide-based electrocatalysts and their applications in low to intermediate temperature electrochemical devices / M. Zhang [et al.] // Materials Today. – 2021. – Vol. 49. – P. 351–377.

4. Чижова, Е. А. Сенсорные и каталитические свойства твердых растворов на основе YBaCuFeO₅ / Е. А. Чижова, А. И. Клындюк / Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов : материалы Междунар. науч.-техн. конф. – Минск, 2003. – С. 317–319.

5. Kharton, V. V. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: A brief review / V. V. Kharton, F. M. Marques, B. Atkinson // Solid State Ion. - 2004. - Vol. 174. - P. 135-149.

6. Klyndyuk, A. I. Layered Oxygen-Deficient Double Perovskites as Promis-ing Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells / A. I. Klyndyuk, E. A. Chizhova, D. S. Kharytonau, D. A. Medvedev // Materials. – 2022. – Vol. 15, № 1. – P. 141.

7. Клындюк, А. И. Термическое и химическое расширение феррокупратов LnBaCuFeO_{5+δ} (Ln = La,Pr,Gd) и твердого раствора LaBa_{0.75}Sr_{0.25}CuFeO_{5+δ} / A. И. Клындюк // Журнал неорганической химии. – 2007. – Т. 52, № 9. – С. 1436–1443.

8. Klyndyuk, A. I. Crystal structure, thermal and electrotransport properties of NdBa_{1-x}Sr_xFeCo_{0.5}Co_{0.5}Co_{0.5}Co₆₋₈ (0,02 $\le x \le 0.20$) solid solutions / A. I. Klyndyuk, Ya. Yu. Zhuravleva, N. N. Gundilovich // Chimica Techno Acta. – 2021. – Vol. 8, No 3. – P. 2021830.

9. Sereda, V. V. Oxygen nonstoichiometry, defect structure and related properties of $LaNi_{0,6}Fe_{0,4}O_{3-\delta} / V. V.$ Sereda, D. S. Tsvetkov, I. L. Ivanov, A. Yu. Zuev // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – Vol. 39, No 36. – P. 21553–21560.

10. Shannon, R. D. Revised values of effective ionic radii / R. D. Shannon, C. T. Prewitt // Acta Crystallogr. Sect. B. – 1969. – Vol. 25, № 5. – P. 946–960.

Based on the results of dilatometry, thermogravimetry and iodometric titration, the values of the coefficients of chemical expansion of layered perovskites $NdBa_{1-x}Sr_xFeCo_{0,5}Co_{0,5}O_{6-\delta}$ (x = 0,00-1,00) were determined. The influence of the cationic and anionic composition of the $NdBa_{1-x}Sr_xFeCo_{0,5}Co_{0,5}O_{6-\delta}$ phases on the values of their chemical expansion coefficient has been established.

Журавлёва Яна Юрьевна, аспирант, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь, ya.yu.zhuravleva@mail.ru.

Научный руководитель – Клындюк Андрей Иванович, кандидат химических наук, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь, klyndyuk@belstu.by.

УДК 621.315.56;661.669;539.216.1:546.682;546.86

Е. А. ЗЕЛКОВСКИЙ, Д. В. РАДЮК ФОРМИРОВАНИЕ МАГНЕТИТ-ГРАФЕНОВЫХ НАНОЧАСТИЦ С КОМПЛЕКСАМИ ИБУПРОФЕНА

Разработан метод формирования магнетит-графеновых наночастиц с комплексом ибупрофена с целью улучшения электрокинетической активности ибупрофена *per se* посредством образования связей с фазой магнетита и функциональными группами кислородсодержащего графена в водной среде под действием ультразвука (20 кГц).

В работе представлен ультразвуковой метод формирования магнетит-графеновых наночастиц до и после космплексообразования с ибупрофеном и определены их морфология, элементный состав и электронномолекулярная структура поверхности с помощью методов растровой электронной микроскопии (РЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Метода синтеза магнетит-графеновой платформы основан на первичном формировании фазы оксида железа методом соосаждения (метод Массара) (1) при контакте с кислородсодержащим графеном (кГ), который получили методом Тура (2) и вторичным комплексообразованием с лигандами ибупрофена под действием ультразвука (20 ± 2 кГц) в водно-этаноловой среде. Для комплексообразования ибупрофена с платформой использовали 80wt.% раствор ибупрофена *per se* при интенсивности ульразвука 22 ± 2 BT/см² в течение 10 мин. в герметизированном реакционном сосуде.

Свойства кислородсодержащего графена.

Морфология кислородсодержащего графена определена с помощью анализа РЭМ снимков (рисунок 1*a*). Из рисунка видно, что кислородсодержащий графен имеет чешуйчатую структуру со средним размером листа 250±15 нм. Анализ ЭРС спектра (рисунок 1*б*) позволил определить элементный состав кГ, который представлен в таблице 1.



Рисунок 1 – Снимок РЭМ (шкала 10 мкм) и спектр ЭРС синтезированного кГ (при высоком напряжении 15,0 кВ) (а и б); абсорбционный спектр водного раствора кГ (1,00 мг/мл) (в) и ИК спектр пропускания кГ (1,00 мг) в таблетке бромида калия (800,00 мг)

Название элемента	Атомное число	Процент содержания атомной массы вещества, at.%	Погрешность, %
Углерод (С)	6	58,57	5,60
Кислород (О)	8	40,57	5,20
Фосфор (Р)	15	0,51	0,10
Cepa (S)	16	0,21	0,00
Марганец (Мп)	25	0,06	0,00
Хлор (Cl)	17	0,05	0,00
Калий (К)	19	0,04	0,00

T (1	2			
Гаопина		— Эпеме	нтныи	COCTAR	К
таолица		Olicine	11111DIII	cocrub	1/1

Как видно из таблицы 1, основными компонентами материала являются углерод и кислород, и атомное С:О отношение равно 1,44, что подтверждает формирование кГ. В составе кГ имеются также незначительные примеси фосфора, серы, марганца, хлора и калия (< 1 at.%). Изучена электронная структура кГ с помощью метода молекулярной абсорбционной спектроскопии, рисунок 1в. Из рисунка 1в видно, что абсорбционный спектр синтезированного кГ имеет пик поглощения на 232,7 нм и слабовыраженное плечо в области 300–320 нм, что соответствует $\pi \rightarrow \pi$ переходу между C=C в гексагональном кольце и п $\rightarrow \pi$ переходу между C=O в кислородсодержащих группах кГ. Функциональные группы кГ определили с помощью метода ИК спектроскопии, рисунок 1г. Анализ ИК спектра пропускания кГ позволил определить характеристические пики углеродного кольца C=C на 873 и 1625 см⁻¹ и многих функциональных карбоксильных и эпоксидных групп, содержащих следующие связи: С-О на 1035, 1165,1264 и 1736 см⁻¹, С-Н на 1426, 2854 и 2922 см⁻¹, С-ОН на 3190 см⁻¹, а также гидроксильных групп ОН на 3425 см⁻¹. Выявлены также связи О-Р-О на 592 см⁻¹ и С-S на 712 см⁻¹, что обусловлено незначительными примесями фосфора и серы с составе кГ и хорошо согласуется с результатом элементного анализа (таблица 1).

Свойства синтезированных магнетит-графеновых наночастиц с комплексом ибупрофена.

а) морфология наночастиц.

Анализ снимков РЭМ позволил выявить несферическую морфологию наночастиц магнетит-графена со средним размером 26,9±7,7 нм (рисунок 2*a*). Эти магнетит-графеновые наночастицы меняют свою морфологию после ультразвукового комплексообразования с ибупрофеном, как видно на рисунке 26, и имеют средний размер 18,1±7,2 нм.

a)



Рисунок 2 – Снимки РЭМ наночастиц магнетит-графена (а) и магнетит-графена в комплексе с ибупрофеном (б) (шкала 300 нм)

б) элементный состав наночастии.

Анализ ЭРС спектра, показал, что основными компонентами магнетит-графеновых наночастиц являются кислород (48,1±2,7), железо (43,1±2,1) и углерод (8,6±0,6) с атомным С:О отношением ~0,18 и Fe:C ~0,90, что подтверждает формирование магнетита с кГ. После комплексообразования с ибупрофеном основной элементный состав наночастиц остается прежним, но C:O отношение значительно увеличивается (~0,87), а Fe:C незначительно уменьшается (~0,83), что обусловлено образованием новых связей между магнетит-графеновой структурой и лекарственными лигандами. Наличие примесных атомов калия, цинка, кальция и магния обусловлено исходным составом ибупрофена, полученного промышленным методом.

в) электронно-молекулярная структура наночастиц.

Анализ КРС спектров наночастиц (рисунок 3) позволил определить характеристический пик оксида железа с фазой магнетита 576 см⁻¹, D и G полосы кГ на 1355 и 1590 см⁻¹ и пики ибупрофена на 268, 378 и 477 см⁻¹, что подтверждает формирование магнетит-графеновой структуры в комплексе с ибупрофеном. Для сравнения КРС спектр немодифицированных наночастиц магнетита, стабилизированных лигандами лимонной кислоты, указал на образование связей FeCl₃ (~337 см⁻¹), Fe(II)-CO (~500 см⁻¹) и Fe₃O₄ (~682 см⁻¹). Анализ КРС спектра магнетит-графеновых наночастиц позволил выявить FeCl₃ (~337 см⁻¹), Fe-CO (~492 см⁻¹) и Fe₃O₄ (~667 см⁻¹), что подтверждает образование новых связей между атомами железа и структурой кГ, включая комплексообразование оксида железа с фазой магнетита.



Рисунок 3 – Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) синтезированных магнетит-графеновых наночастиц и магнетит-графеновых нанокомпозитов в комплексе с ибупрофеном при λ = 473 нм

Представленный в работе метод синтеза, совмещающий химическое соосаждение катионов железа и ультразвуковое действие на ибупрофен при контакте с магнетит-графеновой платформой позволил получить лекарственные наночастицы с составом магнетит-графен и средним размером 18,1±7,2 нм, обусловленных образованием новых Fe-O, Fe-CO и многих других связей с лигандами ибупрофена. Преимуществами разработанного метода являются его простота, применение недорогого оборудования. Метод экологически чистый, его можно использовать для получения разных магнитных наночастиц с последующим комплексообразованием со многими другими лекарствами.

Список литературы

1. Massart, R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media / R. Massart // IEEE Transactions on magnetics. - 1981. - Vol. 17. - P. 1247-1248.

2. Dimiev, A. Pristine graphite oxide / A. Dimiev, D. V. Kosynkin, L. B. Alemany, P. Chaguine, J. M. Tour // Journal of the American Chemical Society. - 2012. - Vol. 134. - P. 2815-2822.

3. Ho, D. Monodisperse magnetic nanoparticles for theranostic applications / D. Ho, X. Sun, S. Sun // Accounts of Chemical Research. – 2011. – Vol. 44. – P. 875–882.

A new method has been developed for the formation of magnetite-graphene-ibuprofen nanoparticles in the use of ultrasound (20 kHz) in assistance with the Massart and Tour methods. Synthesized nanoparticles have an average size of $18,1\pm7,2$ nm and are composed of a pure Fe₃O₄ at the contact with the oxidized graphene as confirmed by SEM, EDX, and several spectroscopic methods such as UV-Vis absorbance, FTIR and Raman.

Зелковский Евгений Александрович, студент 3-го курса факультета радиотехники и электроники, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, shark33915@gmail.com. Научный руководитель – Радюк Дарья Владимировна, кандидат физико-математических наук, ведущий научный

сотрудник НИЛ 4.6 «Интегрированные микро- и наносистемы» НИЧ БГУИР, Минск, Республика Беларусь, radziuk@bsuir.by.

УДК 533.9.082,533.922,533.924,621.373.8,539.2,539.26,737.1

П. А. ИВАНОВА

ПОСЛОЙНЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ПАТИНЫ, ОКАЛИНЫ И РЖАВЧИНЫ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЛАЗЕРНОГО ПРОБОЯ

Исследован элементный состав металлических артефактов железного века методом лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии. Большое внимание уделено влиянию грязи, патины, ржавчины, окалины на процесс лазерной абляции и, как следствие, на относительную интенсивность спектральных линий. Предложен метод оценки толщины молекулярных
соединений на поверхности металлических изделий для последующего исключения соответствующих спектральных данных из результатов элементного анализа.

Спектроскопия лазерного пробоя (LIBS) является одним из наиболее распространенных методов малоразрушающего элементного анализа. Он широко используется в промышленности, при исследовании биологических объектов, полезных ископаемых, лекарственных средств, взрывчатых веществ и т. д., что и обосновывает перспективу развития данного метода. Помимо современных промышленных продуктов и сырья для них, LIBS уже несколько десятков лет применяется для анализа древних предметов и артефактов, где успешно конкурирует с таким популярным подходом, как рентгенофлуоресцентный анализ [1; 2].

При проведении LIBS объектов из археологических раскопок авторы публикаций практически не уделяют внимания подготовке поверхности к анализу. Действительно, практически во всех программах спектрометров LIBS можно задать определенное количество лазерных предимпульсов, которые будут испарять вещество, при этом спектры не будут записываться. После такой очистки образца от загрязнений, патины, ржавчины объект подвергается анализу, как и в случае с современными промышленными образцами.

Эксперимент проводился с помощью ЛАЭМС (лазерный атомно-эмиссионный многоканальный спектрометр), разработанного и изготовленного в Белорусском государственном университете на кафедре лазерной физики и спектроскопии физического факультета и в лаборатории спектроскопии Института прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко.



1 – двухимпульсный лазер; 2 – видеокамера; 3, 4, 6, 15 – неселектив-ные плоские зеркала;
 5 – изображающий объектив (наблюдательный канал); 7 – прицельный лазер; 8 – селективное плоское зеркало;
 9 – телескоп; 10 – полупрозрачное плоское зеркало; 11 – параболическое зеркало (внеосевой угол 30°);
 12 – светодиод подсветки; 13 – плоское зеркало (нормально убрано, ставится при необходимости подсветки объекта);
 14 – вход оптоволокна (к спектрометру); 16 – параболическое зеркало (внеосевой угол 90°);
 17 – объект; 18, 19 – полихроматоры-спектрометры

Рисунок 1 – Оптическая схема ЛАЭМС

Общий принцип получения спектров с использованием лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии – регистрация с помощью полихроматорного спектрометра свечения плазмы, которая образуется при взаимодействии лазерного импульса с поверхностью образца. В дву-химпульсной ЛАЭМС каждый импульс из пары сдвоенных лазерных импульсов имеет свое назначение. Первый импульс взаимодействует с поверхностью мишени; в результате образуется плазма, содержащая не только возбужденные атомы и ионы, но и частицы исследуемого вещества в жидкой и твердой фазах. Второй лазерный импульс взаимодействует с плазмой, дополнительно возбуждая ее и испаряя жидкие капли и твердые частицы.

В качестве источника возбуждения используется твердотельный лазер с полупроводниковой накачкой. Использование полупроводниковой накачки вместо импульсной ламповой накачки позволяет значительно увеличить ресурс системы и стабильность выходных характеристик. Лазер состоит из двух излучателей и обеспечивает генерацию сдвоенных импульсов со следующими характеристиками: длительность импульсов 15 нс, диапазон изменения энергии в импульсе 0–100 мДж, диапазон изменения длительности задержки между сдвоенными лазерными импульсами 1–100 нс, частота следования пар импульсов до 10 Гц. К другим

аналитическим характеристикам лазера относятся спектральный диапазон (190–800 нм), спектральное разрешение (0,5 нм), диаметр лазерного луча на поверхности образца (50 мкм), размеры анализируемых образцов (200×200×200 мм), точность позиционирования на поверхности образца (100 мкм), количество определяемых химических элементов (50). Образец размещается на столе, перемещаемом по лучу с помощью линейной низкопрофильной позиционируемой платформы (ручное перемещение), а в двух направлениях перпендикулярно лучу с помощью линейных моторизованных позиционируемых платформ, что обеспечивает возможность автоматизированного сканирования поверхности образца. Для регистрации спектров плазмы используются спектрометры с регистрацией на ПЗС-камере: на базе полихроматора СДГ-1 (спектральный диапазон 190–800 нм, разрешение 0,1 нм при ширине одновременно регистрируемого спектрального диапазона 130 нм) и решетчатый спектрометр оригинальной конструкции [3].

Объектами исследования стали 200 экземпляров артефактов (из фондов Музея исторического факультета БГУ, фондов Института истории НАН Беларуси, Национального исторического музея Республики Беларусь и частные коллекции), обнаруженные на территории Беларуси при археологических раскопках, относящихся к V веку до н.э. – XV веку нашей эры.

На первом этапе исследования был проведен качественный анализ проб: определены элементы, выбраны аналитические линии (по две на каждый элемент). Выяснилось, что часть артефактов состоит из чистых металлов – меди, свинца, олова. Эти образцы были объединены в отдельную группу с целью сравнения лазерной абляции современных и древних изделий, подвергшихся длительному воздействию природных условий и почв. Полный список элементов, обнаруженных в исследованных образцы, соответствующие составу артефактов. Определены оптимальные параметры лазерного излучения, обеспечивающие максимальную интенсивность спектральной линии, при лазерной абляции современных образцов (энергия лазерных импульсов 100 мДж, временной интервал между двойными лазерными импульсами от 7 до 12 мкс (в зависимости от металла). Следует отметить, что переход от одноимпульсного режима ($\Delta t = 0$ мкс; на поверхность одновременно действуют два лазерных импульса) к двухимпульсному режиму приводит к многократному увеличению аналитического сигнала (до 10 раз).

Аналогичные измерения проводились для артефактов, при отсутствии образцов чистых металлов проводилась абляция сплавов, где содержание исследуемого элемента максимально близко к 100 % (80–98 %). Значения оптимального межимпульсного интервала для двухимпульсной лазерной абляции металлов, а также величина увеличения аналитического сигнала приведены в таблице 1.

050000	Химический элемент									
Ооразец	Серебро	Медь	Железо	Олово	Свинец	Цинк				
Оптимальный межимпульсный интервал, мкс										
Древний	8	10	10	6	6	9				
Современный	9	11	12	8	7	10				
2	Величина увеличения аналитического сигнала									
Древний	6-7	6–7	5-6	5-6 6-7 7-8		6-7				
Современный	7-8	7–8	6-7	9-10	9–10	8–9				

Таблица 1 – Оптимальный межимпульсный интервал, обеспечивающий максимальную интенсивность спектральной линии, для двухимпульсной лазерной абляции металлов и величина усиления аналитического сигнала

Из таблицы 1 видно, что переход от одноимпульсного к двухимпульсному возбуждению приводит к меньшему увеличению аналитического сигнала для древних образцов. Кроме того, для всех компонентов сплава оптимальное значение межимпульсного интервала меньше в случае артефактов, что может свидетельствовать о пористой структуре изделий, вследствие чего в плазму поступает меньше вещества, плазма менее плотная, и поэтому эффективнее дополнительно возбудить его на более ранних стадиях расширения. В пользу гипотезы о пористой структуре древних образцов может свидетельствовать и тот факт, что в большинстве случаев интенсивность спектральных линий артефактов значительно ниже (иногда почти на 50 %) по сравнению с современными образцами. В связи с этим при проведении количественного анализа древних образцов, длительно находящихся под воздействием влаги и почвы, принципиально использовать

двухимпульсный LIBS. В противном случае увеличится погрешность анализа, особенно при определении третьих элементов и примесей. Оптимальный временной интервал между сдвоенными лазерными импульсами, обеспечивающий максимальную чувствительность LIBS для анализа металлических артефактов, составляет 8 мкс. В случае современных образцов этот интервал составляет 10 мкс.

Следующий этап исследования заключался в разработке методики определения толщины окалины, патины, ржавчины и других загрязняющих соединений на поверхности образца, позволяющей задать количество предимпульсов, во время которых спектр не регистрируется. Сначала на спектрометре LAEMS проводился послойный качественный элементный анализ образцов: регистрировались спектры от каждого двойного лазерного импульса, и сравнивалась динамика интенсивности спектральных линий. Переход от окалины, патины и ржавчины к незагрязненному металлу во всех случаях приводил к значительному увеличению относительной интенсивности спектральных линий, при дальнейшей абляции аналитический сигнал практически не менялся. На втором этапе исследования проводилась двухимпульсная лазерная абляция образцов, причем количество импульсов на точку в каждом случае соответствовало абляции только патины (10 импульсов), окалины (14 импульсов) и ржавчины (22 импульса) и не повлияло на незагрязненный металл. Размеры образовавшихся в результате абляции кратеров измерялись с помощью микроинтерферометра Линник МИИ-4. Аналогичным образом измерялись кратеры, образующиеся на предварительно очищенных поверхностях из меди, железа и латуни. Результаты измерений приведены в таблице 2.

T	~ ~	`			~									
		, ,		TODOMILOU		MOTO DITITIOOMIN	TODONY	TIOOTOIL	TDOU	TTTT TN / TT	TODO1	ATTT TAATT	111/111	THE COMPLE
	aominina /	. — 1	сзультаты	пазсонои	аолянии	металлических	HUBCDA	ностей	лвои	ными	114301	лыми	VINIT	ильсами
-	worninger -			need a priori			1100000		AD 0 1					
			2											

Патамата		Химический элемент					
Параметры	Медь	Латунь	Железо				
Толщина слоя металла, испаряемого 1 двойным лазерным импульсом, мкм	3	3	2				
Соединение на поверхности образца	Патина	Окалина	Ржавчина				
Количество лазерных импульсов, для которых была выполнена полная абляция	10	14	22				
Толщина слоя соединения на поверхности образца, мкм	26	36	38				
Толщина испаряемого слоя соединения за 1 двойной лазерный импульс, мкм	2,4	2,6	1,9				

В итоге двухимпульсная LIBS является предпочтительным методом анализа металлических образцов, покрытых патиной, окалиной, ржавчиной, поскольку позволяет не только очистить поверхность непосредственно в процессе исследования, но и оценить толщину слоя этих соединений. Установлено, что при лазерной абляции окалины и патины толщина испаряемого слоя значительно меньше, чем при воздействии на очищаемую поверхность металлов, что обусловлено неплавкостью этих соединений. Процесс лазерной абляции ржавчины более сложен, так как гидратированный оксид железа и метагидроксид железа являются пористыми материалами. Кроме того, необходимо учитывать тот факт, что толщина ржавчины даже на локализованных близлежащих участках поверхности может различаться.

Список литературы

1. Abdelhamid, M. Depth profiling of coated metallic artifacts adopting laser-induced breakdown spectrometry / M. Abdelhamid, S. Grassini, E. Angelini, G. M. Ingo, M. A. Harith // Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy. 2010;65(8):695– 701. – DOI: 10.1016/j.sab.2010.03.017.

2. Musazzi S., Perini U. Laser-induced breakdown spectroscopy / S. Musazzi, U. Perini. – Berlin : Springer; 2014. – 565 p. – DOI: 10.1007/978-3-64245085-3.

3. Laser atomic emis-sion spectrometer with achromatic optical system / E. S. Voropay [et al.] // Journal of Applied Spectroscopy. 2021;88(3):603-609. - DOI: 10.1007/s10812-021-01215-2.

The elemental composition of metal artifacts from the Iron Age has been studied by laser atomic emission spectroscopy. Much attention is paid to the influence of dirt, patina, rust, scale on the process of laser ablation and, as a result, on the relative intensity of spectral lines. A method is proposed to estimate the thickness of molecular compounds on the surface of metal artifacts to subsequently exclude the corresponding spectral data from the analysis results.

Иванова Полина Александровна, студентка 4-го курса, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, p123456ivanova@yandex.by.

Научный руководитель – Ермалицкая Ксения Фёдоровна, кандидат физико-математических наук, доцент, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, ermalitskaia@gmail.com.

УДК 535.37+539.19

А. Ю. ИЛЬИН, В. С. ШЕРШЕНЬ, А. А. РОМАНЕНКО, Т. А. ПАВИЧ, А. С. СТАРУХИН ПРОЯВЛЕНИЕ ЭФФЕКТА ИНКАПСУЛИРОВАНИЯ ГИДРОФОБНЫХ ПОРФИРИНОВ В ПОЛИМЕРНЫЕ МИЦЕЛЛЫ

Флуоресцентные характеристики свободных оснований и металлокомплексов с легкими ионами Mg(II) и Zn(II) для указанных соединений слабо изменяются при переходе от растворов в органических растворителях к водно-мицеллярным средам. Инкапсулирование порфириновых соединений с тяжелыми ионами Pd(II) и Pt(II) в полимерные мицеллы приводит к существенному увеличению значений квантовых выходов и времен жизни фосфоресценции в водно-мицеллярных средах.

Простейшие порфирины, как правило, являются гидрофобными соединениями и не растворяются в воде. Растворимость в воде и физиологических растворах являются важной характеристикой при использовании макрогетероциклических соединений в биологии, медицине и биофизике. Известны различные методы химического синтезирования водорастворимых порфиринов, но такие соединения имеют существенные изменения в структуре по отношению к наиболее известным родоначальникам класса этих соединений. Для использования гидрофобных соединений порфиринов в водных растворах для применения в фротобиологии разрабатываются различные методики, которые, прежде всего, связаны с модификацией гидрофобных соединений.

В настоящем сообщении выполнено изучение спектральных и фотофизических свойств методики введения гидрофобных свободных оснований и металлокомплексов порфиринов в водно-мицеллярные среды, а также выполнены исследования спектральных и фотофизических характеристик синтезированных порфириновых соединений в ряде органических растворителей, а также в водно-мицелярных средах. Выполнен анализ всей совокупности спектроскопических и фотофизических характеристик синглетных и триплетных состояний для исследованных макрогетероциклов.

В экспериментах были использованы свободные основания и металлокомплексы порфиринов и их структурные формулы приведены на рис. 1*а,б.* Исследованы следующие соединения: 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин (М-ОЕР) и 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (М-ТРР) и где М соответствует H₂-, Mg-, Zn, Pd-и Pt-. Перечисленные выше соединения были синтезированы по известным методикам и тщательно очищены хроматографическими методами.



Рисунок 1 – Структурные формулы 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина (а), 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (б), где М – Н₂-, Мg-, Zn-, Pd- и Pt-. Молекулярные структуры миццелярных соединений: Тритон X-100 (в) и плюроник F-127 (г)

На рисунке 1г и 1д представлены молекулярные структуры примененных полимерных мицелл. В качестве мицеллообразующих веществ использовались поверхностно-активные вещества: Triton X-100 («Sigma-Aldrich») и Pluronic F-127 («Sigma-Aldrich»). Triton X-100 – неионное поверхностно-активное вещество, с химической формулой C14H22O($C_2H_4O_n$. Данное вещество состоит из гидрофобного (4-третоктилфенол) и гидрофильного (остатки оксида этилена) фрагментов, представляет собой вязкое (менее вязкий, чем неразбавленный глицерин), прозрачное при комнатной температуре вещество. Pluronic F-127 – поверхностно-активное вещество, состоящее из 3 блоков, два крайних блока которого носят название поли(этилен оксид) и являются гидрофильными фрагментами, гидрофобный фрагмент находится в середине цепи и называется поли(пропилен оксид). Приготовление растворов порфиринов в водно-мицеллярной среде с использованием поверхностно-активной мицеллы Triton X-100 (TrX-100) состояло в растворении в жидком TrX-100 поликристаллов исследуемого вещества. Далее приготовленный раствор вещества в TrX-100 смешивался с дистиллированной водой (среда – H₂O:TrX-100). Раствор с использованием мицеллы Pluronic F-127 (PIF-127) приготавливался по методике, которая более подробно описана в [1]. Предварительно поликристаллы вещества растворялся в дистиллированной воде (среда – H₂O: PIF-127).

Спектры поглощения измерены на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-3600 Plus с использованием 1 ст кварцевых кювет. Регистрация спектров, флуоресценции и возбуждения флуоресценции

исследованных соединений выполнена на спектрофлуориметре Fluorolog-3 фирмы HORIBA Scientific, США. Измерения квантовых выходов было выполнено относительным методом при использовании в качестве стандарта раствора H₂-TPP в толуоле, квантовый выход которого равен 7% [2]. Для измерения времени жизни флуоресценции использовалась методика время-коррелированного счета одиночных фотонов с применением TCSPC-контроллера DeltaHub (HORIBA Scientific). Источниками возбуждения фотолюминесценции выступали импульсный лазерный диод LDH-D-C-375 (PicoQuant, Германия) с длиной волны 376 нм и минимальной длительностью импульса 59 пс, а также импульсный светодиод PLS-400 (PicoQuant, Германия) с длиной волны 406 нм и минимальной длительностью импульса 780 пс. Для измерения кинетики затухания фосфоресценции было использовано возбуждение образцов излучением лазера LQ629 (Solar-LS, Belarus) с длиной волны 355 нм (частота 100 Гц) и минимальной длительностью импульса 12 нс. Кинетика затухания фосфоресценции регистрировалось с применением двухканального цифрового осциллографа BORDO-B421 с полосой пропускания 150 МГц.

На рисунке 2 приведены спектры поглощения для Zn-OEP в различных средах при 293 К.



Рисунок 2 – Спектры поглощения Zn-OEP (а) в ТГФ (1) и в среде H₂O-Tp X-100 (2); спектры флуоресценции Zn-OEP (б) при $\lambda_{возб}$ =405 нм в ТГФ (1) и в среде H₂O-Tp X-100 (2)

Видно, что полосы в спектрах поглощения и флуоресценции Zn-OEP при переходе от раствора в тетрагидрофуране к водно-мицеллярной среде H₂O-Tp X-100 интенсивности полос в спектрах практически не изменяются, но в водно-мицеллярной среде спектр флуоресценции смещается практически на 2 нм в длинноволновую область. На основании данных, о квантовых выходах и временах жизни флуоресценции можно сделать вывод о том, что в водно-мицеллярных средах не наблюдается существенных изменений в значениях квантовых выходов и временах жизни флуоресценции для свободных оснований порфиринов и их металлокомплексов с легкими металлами. Так, например, для H₂-TPP в растворе TГ Φ квантовый вход флуоресценции составляет 8,6±0,6×10², а время жизни имеет значение 9,75±0,07 нс. Аналогичные значения для раствора этого соединения инкапсулированного в H₂O-Tp X-100 сотавляют 10,4±0,6×10² (квантовый выход), а время жизни имеет значение – 12,37±0,07 нс. Для Mg-TPP в тетрагидрофуране квантовый выход флуоресценции составляет 13,1±1,0×10², а время жизни – 5,93±0,05 нс. Для раствора Mg-TPP в водно-мицеллярной среде H₂O:TrX-100, соответствующие значения составляют близкие значения 14,2±1,1×10² и 8,26±0,06 нс, соответственно.

На рисунке 3 представлены спектры поглощения, флуоресценции и фосфоресценции для металлопорфиринов с тяжелыми ионами Pd(II) и Pt(II) в органических растворителях (тетрагидрофуран и толуол) и в водно-мицеллярных средах H₂O-Tp X-100 и H₂O-Tp X-100 при 293 К.

В противоположность описанной выше ситуации, для соединений с ионами Pd(II) и Pt(II) влияние мицеллярных сред имеет существенное значение. При инкапсулировании порфиринов с тяжелыми ионами в полимерные мицеллы и последующем растворении в воде существенно изменяются люминесцентные и фотофизические параметры указанных соединений. Спектры поглощения для Pd-OEP в тетрагидрофуране и в среде H₂O:TrX-100 (рисунок 3*a*) практически совпадают. В спектрах люминесценции Pd-OEP в TГФ (рисунок 3*6*) наблюдается суперпозиция относительно интенсивной флуоресценции (максимум полосы около 550 нм) и малоинтенсивной полосы фосфоресценции, локализованной около 650 нм. При инкапсулировании этого соединения в водно-мицеллярную структуру H₂O:TrX-100 интенсивность фосфоресценции возрастает практически в 5 раз, тогда как интенсивность флуоресценции практически не изменяется. Интенсивность фосфоресценции Pt-OEP (рисунок 3*6*) возрастает практически в 7 раз при переходе от раствора в толуоле к растворам в водно-мицеллярной среде H₂O:TrX-100. На рисунке 3*г* представлены спектры фосфоресценции Pt-TPP в различных средах и видно, что интенсивность фосфоресценции существенно возрастает при переходе от растворов в толуоле к водно-мицеллярным средам H₂O-Tp X-100 и H₂O:PIF-127. Для металлопорфиринов с ионами Pd(II) и Pt(II) определены квантовые выходы фосфоресценции и флуоресценции, а также измерены

времена жизни фосфоресценции в органических растворителях и в водно-мицеллярных средах. Полученные данные указывают на существенные возрастания величин квантовых выходов фосфоресценции и времен жизни фосфоресценции в водно-мицеллярных средах по отношению к чистым органическим растворителям. Так, например, для растворов Pd-TPP в органических растворителях время жизни триплетного состояния имеет значение 1,3 мс и квантовый выход фосфоресценции составляет 0,35, а при атмосферном содержании кислорода в растворителях время жизни триплетного состояния составляет только 278 нс, а квантовый выход фосфоресценции составляет только 278 нс, а квантовый выход фосфоресценции до составляет только 278 нс, а квантовый выход фосфоресценции до 889 нс и возрастанию квантового выхода фосфоресценции до $5,2 \times 10^3$. Для Pt-TPP флуоресценция отсутствует, а время жизни фосфоресценции в растворе в толуоле составляет 414 нс, а квантовый выход фосфоресценции возрастает по отношению к случаю Pd-TPP и составляет $0,12 \times 10^2$, что обусловлено усилением спин-орбитального взаимодействия за счет эффекта внутреннего тяжелого атома. При инкапсулировании Pt-TPP в H₂O:TrX-100 квантовый выход фосфоресценции возрастает до $0,7 \times 10^2$, а время жизни возрастает до 2190 нс.



Рисунок 3 – Спектры поглощения Pd-OEP (а) в ТГФ (1) и в смеси H₂O-Tp X-100 (2); спектры флуоресценции и фосфоресценции Pd-OEP (б) в ТГФ (1) и в смеси H₂O-Tp X-100 (2); спектры фосфоресценции Pt-OEP (в) в толуоле (1) и в среде H₂O:TrX-100 (2) при $\lambda_{B036.}$ = 394 нм; спектры фосфоресценции Pt-TPP (г) в толуоле (1), в смеси H₂O:PIF-127 (2) и в смеси H₂O-Tp X-100 (3) при $\lambda_{B036.}$ = 400 нм

Низкие значения квантовых выходов фосфоресценции и малые значения времен жизни триплетных состояний, в органических растворителях обусловлено хорошо известным эффективным тушением триплетных состояний органических молекул молекулярным кислородом, который содержится в растворителях [3]. При инкапсулировании металлокомплексов в полимерные мицеллы происходит существенное ослабление тушения триплетных состояний молекулярным кислородом, который содержится в органических растворителях. В соответствии с данными [4] концентрация растворенного кислорода составляет $1,8 \times 10^{-3}$ М в толуоле и уменьшается до величины $0,27 \times 10^{-3}$ М в воде. Описанные выше эффекты обусловлены усилением спинорбитального взаимодействия для соединений с ионами Pd(II) и Pt(II), а также существенным уменьшением тушения триплетных состояний металлопорфиринов молекулярным кислородом при инкапсулировании молекулярные мицеллы TrX-100 и PIF-127.

Список литературы

1. Влияние водно-мицеллярных сред на спектральные и фотофизические параметры гидрофобных порфиринов / А. С. Старухин [и др.] // Известия РАН, Серия «Физика». – 2022. – Т. 86, № 6. – С. 775–780.

2. Дезактивация 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.

3. Grewer, C. Mechanism of the Triplet-State Quenching by Molecular Oxygen in Solution / C. Grewer, H. Brauer // J. Phys. Chem. – 1994. – Vol. 98, № 16. – P. 4230–4235.

4. Montalti, M. A. Handbook of Photochemistry / M. A. Montalti, L. Credi, M. Prodi // Gandolfi Materials Science. 3rd ed., Boca Raton, SRC, Taylor & Francis Group. - 2006. - P. 542-548.

The fluorescent characteristics of free bases and metallocomplexes of porphyrins with light Mg(II) and Zn(II) ions for these compounds change to have weak differences between the values of main photophysical parameters in water-micellar solutions relatively the same values in organic solvents. The encapsulation of porphyrins with heavy Pd(II) and Pt(II) ions in polymeric micelles leads to a significant increase in the values of quantum yields and phosphorescence lifetimes in in water-micellar solutions relatively to the same characteristics in organic solvents at 293 K.

Ильин Артём Юрьевич, аспирант, младший научный сотрудник Института физики НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь, lnjiinwo100@mail.ru.

Шершень Виталий Сергеевич, аспирант, младший научный сотрудник Института физики НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь, vitaliy.sergeich@mail.ru.

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

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

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

УДК 539.1.044:543.42:544.18

П. В. КАРПАЧ

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ Электронных спектров поглощения диарилэтена

Методами спектрофотометрии и квантовой химии изучены структура и фотохромные превращения диарилэтена.

В устройствах молекулярной электроники и фотоники в качестве фотоуправляемых переключателей и сред памяти [1] перспективно применение фотохромных диарилэтенов (ДАЭ) [2].

Теоретическое исследование электронной и колебательной структуры молекул ДАЭ методами квантовой химии позволяет осуществлять направленный синтез соединений с требуемыми свойствами [3].

В настоящей работе с применением методов абсорбционной спектрофотометрии и квантовой химии исследованы фотоиндуцированные изменения электронной структуры фотохромного соединения ДАЭ2.



Спектры поглощения ДАЭ2 (рисунок 1) регистрировались с применением спектрофотометра SPECORD 200 (CarlZeiss, Германия). Для облучения образцов использовались светодиоды с максимумами полос излучения при 365 nm (LED365) и 627 nm (LED627). Полуширины полос излучения светодиодов LED365 и LED627 составляли 9 nm и 16 nm, а оптическая мощность – 0.45 W и 3 W, соответственно. Время облучения, необходимое для перевода молекул ДАЭ из открытой формы А в циклическую форму В и обратно, определялось на основании спектров поглощения, измеренных в состоянии равновесия.

Квантово-химические расчеты выполнены с использованием программного пакета PC GAMESS 7.1.G (Firefly). При расчетах равновесной геометрии (с использованием метода теории функционала плотности (DFT)) и спектров электронного поглощения (метод TD-DFT) молекул ДАЭ применялся гибридный трехпараметрический обменный функционал Беке с корреляционным функционалом Ли – Янга – Парра (B3LYP) в базисе 6-31G.

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. Эти превращения осуществляются только

под действием света, поглощаемого соответствующими формами. Они являются термически необратимыми, поскольку термическая релаксация фотоиндуцированного циклического изомера ДАЭ (В) в исходную открытую форму при комнатной температуре не реализуется.

В экспериментальных спектрах поглощения исследованного соединения проявляются обратимые фотохромные изменения молекул ДАЭ2, происходящие в результате облучения УФ и видимым излучением. Об этом свидетельствует появление и исчезновение полосы в видимой области спектра (рисунок 1).



Рисунок 1 – Спектры поглощения ДАЭ2 в толуоле до (1), после УФ-облучения (λ = 365 нм) (2) и после облучения видимым светом (λ = 627 нм) (3)

Для интерпретации результатов, полученных экспериментальными методами электронной спектроскопии, а также для анализа механизмов фотоиндуцированных превращений молекулы ДАЭ2, проведено квантовохимическое исследование электронной структуры и свойств этой молекулы. Результаты (расчетные спектры электронного поглощения молекул ДАЭ2) приведены на рисунке 2 и в таблице 1.

В расчетных спектрах также проявляются изменения структуры молекул ДАЭ2, обусловленные их фотоизомеризацией (появление полосы электронного поглощения закрытой формы молекул ДАЭ2 в области 654 нм (рисунок 2*в*)).

Из рисунка 2*a* и таблицы 1 видно, что для открытого изомера ДАЭ2 наиболее интенсивные полосы поглощения (с максимумом при 269 nm и силе осциллятора 0.47; с максимумом при 282 nm и силе осциллятора 0.13; с максимумом при 301 nm и силе осциллятора 0.11) относятся к переходам в возбужденные синглетные состояния молекулы ($S_0 \rightarrow S_{11}, S_0 \rightarrow S_9, S_0 \rightarrow S_5$ соответственно).

Для закрытого (циклического) изомера ДАЭ2 (рисунок 2*в* и таблица 1) наиболее интенсивные полосы поглощения (с максимумом при 328 nm и силе осциллятора 0.15; с максимумом при 393 nm и силе осциллятора 0.11; с максимумом при 653 nm и силе осциллятора 0.19) относятся к переходам в возбужденные синглетные состояния молекулы ($S_0 \rightarrow S_6$, $S_0 \rightarrow S_5$, $S_0 \rightarrow S_1$ соответственно).

При анализе граничных молекулярных орбиталей соединения ДАЭ2 рассчитаны потенциал ионизации IP = $-E_{HOMO}$, сродство к электрону EA = $-E_{LUMO}$, общая жесткость $\eta = (IP - EA) / 2$, ширина запрещенной зоны $E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$, электрофильность $\omega = \chi^2 / 2\eta$, электроотрицательность $\chi = (IP + EA) / 2$, электронный химический потенциал $\mu = -(IP + EA) / 2$ и химическая мягкость S = $1 / \eta$. Результаты анализа пограничных молекулярных орбиталей исследованного соединения ДАЭ2 приведены в таблице 2. Параметры, приведенные в таблице 2, определяют электронные и оптические свойства соединения.



Рисунок 2 – Расчётные спектры электронного поглощения (а, в), формы граничных МО, участвующих в формировании спектра поглощения ДАЭ2 (б, г) открытого (а, б) и циклического (в, г) изомеров молекулы ДАЭ2

Конфигура- ция молекулы ДАЭ2	Состо- яние	Длина волны, нм	Энергия переход а, эВ	Разложение волновых функций по однократно возбужденной конфигурации	Сила осциллятора f
	$S_0 \rightarrow S_{13}$	269	4.60	$ \begin{array}{c} -0.67 \ (104 \rightarrow 109) - 0.36 \ (105 \rightarrow 109) + 0.32 \\ (103 \rightarrow 110) - 0.31 \ (106 \rightarrow 109) \end{array} $	0.47
Открытая	$S_0 \rightarrow S_9$	282	4.40	$\begin{array}{c} 0.88 \ (103 \rightarrow 108) + 0.23 \ (103 \rightarrow 110) + 0.22 \\ (107 \rightarrow 110) + 0.21 \ (104 \rightarrow 109) \end{array}$	0.13
	$S_0 \rightarrow S_5$	301	4.12	$ \begin{array}{c} -0.81 \ (107 \rightarrow 110) + 0.41 \ (107 \rightarrow 108) + 0.29 \\ (103 \rightarrow 108) \end{array} $	0.11
	$S_0 \rightarrow S_6$	328	3.78	$ \begin{array}{c} -0.89 \ (103 \rightarrow 108) - 0.39 \ (107 \rightarrow 110) - 0.17 \\ (106 \rightarrow 109) \end{array} $	0.15
Циклическая	$S_0 \rightarrow S_5$	393	3.15	$\begin{array}{c} 0.91 \ (107 \rightarrow 109) - 0.34 \ (106 \rightarrow 108) - 0.18 \\ (102 \rightarrow 108) \end{array}$	0.11
	$S_0 \rightarrow S_1$	653	1.90	1 (107→108) – 0.16 (108→107)	0.19

Таблица 1 – Электронная структура открытой и циклической форм молекулы ДАЭ2, рассчитанная относительно основных пиков

48 ФКС XXXI: материалы конференции. – Гродно: ГрГУ, 2023

Изомер	Е _{НОМО,} э В	Е _{LUMO} , э В	IР, эВ	EA _, эВ	Eg, эВ	μ _, эВ	η, эВ	S _, эВ	χ эB	ω _, эВ
Открытый	-7.23	-2.84	7.23	2.84	4.39	-5.04	2.20	0.46	5.04	5.77
Циклический	-6.34	-4.19	6.34	4.19	2.15	-5.27	1.08	0.93	5.27	12.89

Таблица 2 – Расчётные электронные свойства открытого и циклического изомеров молекулы ДАЭ2

Результаты расчетов, приведенные в таблице 2, могут быть использованы для оптимизации выбора или направленного синтеза функционализированных фотохромных диарилэтенов, применяемых в устройствах (в том числе, нанокомпозитных органическо-неорганических) молекулярной электроники и фотоники.

Список литературы

1. Irie, M. Photochromism of diarylethene molecules and crystals: memories, switches, and actuators / M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake // Chem. Rev. – 2014. – Vol. 114. – P. 12174–12277.

2. Molecular switches / ed. by B. L. Feringa. – Wiley-VCH, Weinheim, 2001.

3. Исследование методом теории функционала плотности спектров КР комплексов спиропиранов с кластером серебра / А. А. Старикова, Г. Т. Василюк [и др.] // Известия АН. Серия химическая. – 2018. – № 6. – С. 972–980.

The structure and photochromic transformations of diarylethene have been studied by spectrophotometry and quantum chemistry.

Карпач Павел Викторович, аспирант физико-технического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, pavel karpach@mail.ru.

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

УДК 538.911

М. О. КОВАЛЕНКО

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ ГЕЛИЯ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА HfNbZrTi

Исследовано влияние облучения ионами He^{2+} при различных температурах на структурно-фазовое состояние высокоэнтропийного сплава на основе системы HfNbZrTi. Сплав HfNbZrTi является неустойчивым к облучению ионами гелия с флюенсом 2×10^{17} см⁻² при температуре 700 °C, в результате чего наблюдается распад фаз. Предложено возможное объяснение явления распада фаз при облучении и связь данного явления с микронапряжениями.

Современные исследования так или иначе упираются в фундаментальный вопрос будущего атомной энергетики. Это ставит новые высокие запросы к конструкционным материалам, которые должны обладать особыми комплексными свойствами, в частности высокой температурной устойчивости и стойкость к облучению. Для материалов реакторов нового поколения эти свойства имеют большое значение, поскольку большие дозы нейтронного облучения приводят к образованию вакансий, дислокаций и осаждению растворенных веществ, а также повреждению газами трансмутации Н и Не, что в дальнейшем приводит к распуханию, пустотам, увеличение хрупкости материала, а также отказу в эксплуатации. В настоящее время ядерные топливные стержни изготавливаются из сплавов Zr, что дополнительно показывает важность исследованием водорода, который может вызвать серьезный взрыв водорода, такой как авария на Фукусиме [1]. Перспективным кандидатом на замену старых Zr сплавов выступает высокоэнтропийные сплавы (ВЭС), которые получаются путём смешения нескольких элементов с эквиатомной концентрацией каждого от 5% до 35%. Свойства данных сплавов связывают с четырьмя основными эффектами: высокой энтропией, большой деформацией решетки, многоэлементностью состава и замедленной диффузией. Данный тип структуры сплавов приводит к тому, что данные сплавы проявляют особые свойства, отличные от старых образцов [2].

В данной работе исследовался образец высокоэнтропийного сплава HfNbZrTi методом дуговой плавки с последующей гомогенизацией. Далее проводился отжиг на протяжении 24 ч и 72 ч при температуре 1150 °C с промежуточной холодной прокаткой до 85 % сокращения толщины. Один из образцов облучался ионами He^{2+} с энергий 40 кэВ и флюенсом 2×10^{17} см⁻² при комнатной температуре, другая часть облучалась ионами He^{2+} с энергий 40 кэВ и флюенсом 2×10^{17} см⁻² при температуре 700 °C.

Фазовый состав образца изучался методом рентгеноструктурного анализа (PCA) на дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием медного излучения ($\lambda = 0,15418$ нм). Для исследования воздействия имплантированного гелия на приповерхностный слой, съемка образцов производилась при малом фиксированном угле падения рентгеновских лучей (1°).

В программе SRIM 2013, используя модель Кинчина – Пиза, был произведен расчет энергетических потерь ионов He^{2+} с энергий 40 кэВ при флюенсе 2×10^{17} см⁻². На рисунке 1 представлены профили распределения концентрации ионов He^{2+} и результаты моделирования радиационного повреждения (измеряемого в смещении на атом (CHA)). Максимальный пробег ионов гелия сплава HfNbZrTi составил 290–295 нм с максимумом повреждений на глубине 130–140 нм. Наибольшие значение повреждающей дозы составляет 3,7 сна, в зависимости от образцов. Концентрация имплантированных ионов He^{2+} не превышает 17,7 %.



Рисунок 1 – Профили распределения повреждающей дозы (а) и концентрации ионов He²⁺ (б) в образце HfNbZrTi по глубине

Результаты исследования фазового состава с помощью метода рентгеноструктурного анализа (PCA) продемонстрированы на рисунке 2 и представляют собой дифрактограммы для необлученных образцов и образцов, облучённых ионами He²⁺ при комнатной температуре и температуре, равной 700 °C. Видно, что HfNbZrTi представляют собой однофазный твердый раствор с ОЦК-решеткой. Параметр решётки для исходного образца составил 0.687079 нм.



Рисунок 2 – Рентгеновские дифрактограммы образцов HfNbZrTi: необлучённого и облучённых ионами He²⁺ 40 кэВ с флюенсами 2×10¹⁷ при комнатной температуре и флюенсом 2×10¹⁷ см⁻² при температуре 700 °C

Исходя из данных дифрактограммы, наблюдается распад фаз при 700 °С. Несмотря на то, что в большинстве опубликованных работ обнаружена единая ОЦК-структура после гомогенизации при высоких температурах, в сплаве HfNbTiZr наблюдается фазовый распад при отжиге 700 °С [3]. В ходе исследования схожего образца HfNbTaTiZr исследователи выявили закономерности преобразования фаз при различных промежуточных температурах, так и для образцов, отожженных при 550, 700, 900 и 1000 °С в течение 96 ч [5]. Для образца, отожженного при 1000 °С, была обнаружена только одна фаза ОЦК. При отжиге при 900 °С фаза ОЦК становится нестабильной, демонстрируя расщепление пиков. При 550 и 700 °C наблюдалось несколько фаз. В ходе отжига при 700 °С исследователями была выявлена закономерность распада системы на три фазы: две фазы-ОЦК и одна фаза-ГПУ. В текущем исследовании в системе HfNbTiZr наблюдается иная закономерность, в частности после отжига на дифрактограмме мы можем увидеть лишь фазу ОЦК с параметрами решётки a=5,89, b=5,89 и c=5,89 и ГПУ с параметрами решётки a=5,89, b=5,89 и c=15,6. Для

объяснения аномального фазового распада в сплаве HfNbTiZr при высокотемпературном облучении была рассмотрена кристаллическая структура входящего в их состав металла и бинарные диаграммы, образованные составляющими сплава. Как следует из фазовой диаграммы Nb-Ti, твердые растворы образуется при всех концентрациях и сохраняют ОЦК структуру как при низких, так и при высоких температурах, но ГПУструктура является низкотемпературной стабильной фазой для Hf, Zr. и их бинарные фазовые диаграммы показывают фазовое превращение ОЦК в ГПУ выше определенной температуры [4]. Таким образом, весьма вероятно образование дополнительной фазы ГПУ в однофазном HfNbTiZr в процессе высокотемпературного облучения. В данной работе не наблюдалось второй ОЦК фазы, что можно объяснить отсутствием дополнительного элемента, для которого фазовые диаграммы показывали бы случай стабильной ОЦК структуры при повышенных температурах.



Рисунок 3 – Значения микронапряжений (напряжений второго рода для системы HfNbTiZr, облучённой ионами He²⁺, с энергией 40 кэВ при комнатной температуре и 700°С (а)) и плотности дислокаций для системы HfNbZrTi для исходных и облучённых образцов при комнатной температуре и 700°С (б)

Исходя из данных, полученных из рисунка 3, видно, что значения микронапряжений увеличиваются при комнатной температуре. В результате высокотемпературного облучения наблюдается процесс релаксации напряжений. Отклонение от первоначального значения микронапряжения вероятно связано с распадом однофазной системы. Облучение ионами гелия при комнатной температуре приводит к росту плотности дислокаций, что связано с образованием большого числа точечных дефектов, с последующей агломерацией их в более крупные кластеры и дислокации. В результате высокотемпературного облучения наблюдается значительное уменьшение плотности дислокаций, что связано с отжигом, образованных в результате облучения, дефектов.

Таким образом, фазовый состав высокоэнтропийного сплава HfNbTiZr является устойчивым к облучению ионами He^{2+} с энергий 40 кэВ и флюенсом 2×10^{17} при комнатной температуре и нестабильным к облучению с флюенсом 2×10^{17} см⁻² при температуре 700 °C. В результате высокотемпературного облучения наблюдается распад однофазной ОЦК структуры, что вероятно связано с образование метастабильной ГПУ-фазы. Наблюдается рост напряжений и плотности дислокаций при облучении в нормальных условиях, что связано с образованием радиационных дефектов. При высокотемпературном облучении происходит релаксация плотности дислокаций и макронапряжений, что вероятно связано с отжигом дефектов и распадом фаз.

Список литературы

1. Allen, T. R. Comprehensive Nuclear Materials / T. R. Allen, Y. Chen, X. Ren, K. Sridhara, L. Tan, G. S. Was, E. West, D. A. Guzonas // Elsevier, 2012.

2. Microstructures and properties of high-entropy alloys / Y. Zhang [et al.] // Progress in Materials Science. - 2014. - Vol. 61. - P. 1-93.

- 3. Zinkle, S. J. Curr. Opin. Solid. / S. J. Zinkle, K. A. Terrani, L. L. Snead // St. Mater. 20 (2016) 401-410.
- 4. Okamoto, H. Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys / H. Okamoto // ASM International, Materials Park, OH, 2000.
- 5. Phase transformations of HfNbTaTiZr high-entropy alloy at intermediate temperatures / S. Y. Chen [et al.]. 2018.

The effect of He^{2+} ion irradiation at various temperatures on the structural-phase state of a high-entropy alloy based on the HfNbZrTi system is investigated. The HfNbZrTi alloy is unstable to irradiation with helium ions at a temperature of 700 ° C, as a result of which phase decay is observed. A possible explanation of the phenomenon of phase decay during irradiation and the relationship of this phenomenon with microstresses is proposed.

Коваленко Максим Олегович, студент 3-го курса физического факультета, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, maksuskoval@tut.by.

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

УДК 538.975:535.37

В. О. КОЗЛОВА

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СПЕКТРА ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО В СТОКСОВОЙ И АНТИСТОКСОВОЙ ОБЛАСТИ

Гигантское (поверхностно-усиленное) комбинационное рассеяние (ГКР) – эффект многократного (на несколько порядков) увеличения интенсивности комбинационного рассеяния вещества, адсорбированного на поверхности металла. В иностранной литературе данный эффект более известен под названием «поверхностно-усиленное Paмановское рассеяние» (англ. Surface-enhanced Raman scattering, сокращенно – SERS). Спектры комбинационного рассеяния света позволяют выполнять исследования состава и строения вещества.

В спектре комбинационного рассеяния линии излучения с частотами меньшей частоты называются стоковыми (или красными спутниками), а большей частотой – антистоковыми (или фиолетовыми спутниками). Объяснение эффекта комбинационного рассеяния света в рамках квантовой теории основывается на том, что комбинационное рассеяние света есть процесс неупругого «столкновения» фотонов с молекулами, в котором один фотон поглощается и один фотон испускается молекулой. Наряду с рассеянием без изменения частоты, возбужденная световой волной квантовая система может в определённых условиях переизлучать энергию с изменением частоты. Это излучение с изменением частоты обуславливает некогерентное рассеяние света.

Известно, что металл-диэлектрические наноструктуры усиливают взаимодействие света с веществом на протяжении десятилетий [1–7], причем усиление комбинационного рассеяния света было первым явлением в этой области, датируемым 1972 годом. Плазмонное усиление взаимодействия света и вещества, включая как флуоресценцию (спонтанное излучение), так и неупругое рассеяние (спонтанное излучение) [8]. Рамановское рассеяние происходит за счет усиления локального падающего поля и усиления локальной плотности состояний фотонов (LDOS) [9]. Усиление падающего поля нечувствительно к частоте испускаемого или рассеянного излучения и, следовательно, не может быть причиной избирательного усиления определенных мод во вторичном излучении. Именно усиление или торможение LDOS фотонов определяет частотно-зависимые вероятности вторичного излучения и, следовательно, позволяет антистоксовому процессу преобладать над стоксовым аналогом в неупругом рассеянии фотонов.

Рамановский спектр с усилением поверхности метиленового синего, адсорбированного на плазмонной пленке золота, осажденного поверх слюды, при длине волны возбуждения 785 нм приведен на рисунке 1.



Рисуник 1 – Спектр ГКР метиленового синего, осаждённого на плазмонной плёнке золота при возбуждении лазером с длиной волны излучения 785 nm и мощность 1,5 мВт

Метиленовый синий (структурная формула на вставке к рисунку 1) – синтетический краситель синего цвета. Из рисунка 1 отчетливо видны пик в антистоксовой области на -450 см^{-1} и пик в стоксовой области на $+450 \text{ см}^{-1}$, относительные интенсивности колебательной полосы на частоте 450 см^{-1} в стоксовой и антистоксовой области сравнимы по величине. Согласно теории КР (1) отношение интенсивностей антистоксовой I_{as} к стоксовой Is компонент позволяет оценить локальную температуру:

$$\frac{I_{as}}{I_s} = \frac{(w+w_m)^4}{(w-w_m)^4} \exp\left(-\frac{hw_mc}{k_BT}\right)$$

где *w*, *w*_m – частоты лазерного возбуждения и колебаний молекулы, *h*, *k*_B – постоянная Планка и постоянная Больцмана, с – скорость света в вакууме, Т – абсолютная температура.

Отсюда абсолютную температуру можно найти по формуле:

$$T = -\frac{hw_m c}{k_E \ln \left(\frac{I_{as}}{I_s} \frac{(w - w_m)^4}{(w + w_m)^4}\right)}$$

$$T = -\frac{6.626 \cdot 10^{-24} \cdot 45000 \cdot 3 \cdot 10^{8}}{1.38 \cdot 10^{-28} \cdot \ln \left(\frac{1050}{1700} \frac{\left(\frac{1}{785 \cdot 10^{-9}} - 45000\right)^{4}}{\left(\frac{1}{785 \cdot 10^{-9}} + 45000\right)^{4}}\right)} = 847.8 \ (K)$$

Оценка абсолютной температуры на подложке дает величину 847.8 К. Естественно предположить, что достижение такой высокой температуры невозможно. Поэтому одним из механизмов аномального усиления поля в антистоксовой области может быть сильное изменение локальной плотности состояний фотонов вблизи плазмонной пленки золота.

Таким образом, наши результаты могут послужить экспериментальным доказательством идеи, изложенной в работе [9].

Список литературы

1. Мотевич, И. Г. Спектры поглощения, флуоресценции и ГКР сангвинарина при различных pH среды / И. Г. Мотевич, Н. Д. Стрекаль, Я. В. Новицкий, С. А. Маскевич // Журнал прикладной спектроскопии. – 2007. – Т. 74, № 5. – С. 604–609.

2. Мотевич, И. Г. Применение спектроскопии гигантского КР для изучения взаимодействия берберина с ДНК / И. Г. Мотевич, Н. Д. Стрекаль, Я. В. Новицкий, С. А. Маскевич // Доклады НАН Беларуси. – 2008. – Т. 52, № 1. – С. 54–57.

3. Strekal, N. D. SERS study of the complexes of thiamine derivatives with pyruvate / N. D. Strekal, G. A. Gachko, L. N. Kivach, S. A. Maskevich // J. Mol. Struct. – 1992. – Vol. 267. – P. 287–296.

4. Strekal, N. The study of the doxorubicin adsorbed onto chemically modified silver films by surface-enhanced spectroscopy / N. Strekal, F. German, G. Gachko, A. Maskevich, S. Maskevich // J. Mol. Str. – 2001. – Vol. 563–564. – P. 183–191.

5. Strekal, N. Selective enhancement of Raman or fluorescence spectra of biomolecules using specifically annealed thick gold films / N. Strekal, A. Maskevich, S. Maskevich, J.-C. Jardillier, I. Nabiev // Biospectroscopy / Biopolymers. – 2000. – Vol. 57. – P. 325–328.

6. Стрекаль, Н. Д. Механизмы усиления в спектрах гигантского КР тиамина и флавинадениндинуклеотида, адсорбированных на поверхности серебряного электрода / Н. Д. Стрекаль, А. И. Комяк, В. Ф. Оскирко, И. Ф. Свекло, С. А. Маскевич // ЖПС. – 1996. – Т. 63, № 6. – С. 905–910.

7. Стрекаль, Н. Д. Спектроскопия гигантского КР и структурно-конформационные превращения тиамина, адсорбированного на поверхности серебряного электрода / Н. Д. Стрекаль, В. Ф. Оскирко, Г. А. Гачко, Л. Н. Кивач, С. А. Маскевич // ЖПС.– 1999.– Т. 66, № 5. – С. 622–626.

8. Strekal, N. Plasmonic Gold and Silver Films: Selective Enhancement of Chromophore Raman Scattering or Plasmon–Assisted Fluorescence / N. Strekal, S. Maskevich // Reviews in Plasmonics 2010 / ed. C. D. Geddes. – Reviews in Plasmonics. – New York : Springer Science+Business Media, LLC, 2012. – P. 283–302.

9. Gaponenko, Sergey V. Strong Selective Anti-Stokes Raman Scattering Enhancement in Plasmonics Using Photon Density of States Engineering / Sergey V. Gaponenko, Dmitry V. Guzatov, and Natalia D. Strekal // J. Phys. Chem. – 2021. – № 125. – P. 27654–27660.

We demonstrate theoretically the possibility to achieve domination of anti-Stokes Raman scattering enhancement over the Stokes one by means of photon local density of states (LDOS) engineering in model plasmonic nanostructures. The theory predicts anti-Stokes over Stokes scattering domination when both anti-Stokes and Stokes secondary photons energies correspond to descending long-wave wing of extinction spectra of spherical or elongated metal nanoparticles.

Козлова Виктория Олеговна, студентка 4-го курса физико-технического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, KozlovaViktoria1@yandex.by.

Научный руководитель – Стрекаль Наталья Дмитриевна, доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей физики физико-технического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, nat@grsu.by.

УДК 532.783;535.555;535.564

К. Г. КОМЯК

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОДНОМЕРНОЙ ДИФРАКЦИОННОЙ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ

Работа посвящена изучению поляризационных свойств одномерной дифракционной решётки, созданной методом текстурированной фотоориентации нематического жидкого кристалла (ЖК). Установлены зависимости поворота плоскости поляризации прошедшего и дифрагированного излучения при различных поляризациях падающего излучения. Показано, что угол поворота близок к 45°, причем поляризации в нулевом и первых порядках дифракции ортогональны друг другу.

В настоящее время жидкие кристаллы, благодаря свойству самоорганизации, являются перспективными материалами для создания пространственно упорядоченных структур. Нематические жидкие кристаллы, обладая большой оптической анизотропией и выраженным откликом на воздействие внешних электрических и магнитных полей, успешно применяются для решения актуальных задач фотоники, связанных с преобразованием пространственных, фазовых и поляризационных характеристик световых пучков [1]. Целью работы являлось изучение поляризационных свойств одномерной дифракционной решетки, изготовленной методом текстурированной фотоориентации нематического жидкого кристалла.

В работе рассмотрена дифракционная структура типа «сэндвич» с твист-планарной ориентацией директора ЖК. Необходимая ориентация молекул жидкого кристалла задавалась с помощью плёнок азокрасителя. Формирование ориентирующих свойств пленок азокрасителя происходило при облучении их линейно поляризованным светом ($\lambda = 465$ нм), причем направление наведенной ориентации было перпендикулярно направлению поляризации активирующего излучения [2]. Для создания бинарной структуры было проведено двухэтапное облучение через амплитудную маску-транспарант. Период изготовленной ЖК-решётки составил 20 мкм.

Для изучения поляризационных свойств ЖК-решётки использовался *He-Ne*-лазер ($\lambda = 633$ нм), полуволновая пластинка, анализатор и измеритель мощности. Изучалось состояние поляризации прямо прошедшего излучения (нулевой порядок дифракции) и излучения, дифрагированного в первый порядок, при различном состоянии поляризации падающего излучения.

На рисунке 1 приведена полярная поляризационная диаграмма прямо прошедшего излучения (0-й порядок) и дифрагированного в +1-й и –1-й порядки при вертикальной линейной поляризации падающего излучения (поляризация параллельна штрихам решетки). Виден поворот плоскости поляризации прошедшего и дифрагированного излучения на величину, близкую к 45°, причем их поляризации взаимно ортогональны. Такая ситуация обычно характерна для дифракции на поляризационных фазовых решетках. В нашем случае поляризационные решетки реализуются в твист-планарной ЖК ячейке за счет поворота плоскости поляризации лазерного излучения. Также отметим, что состояния поляризации +1-го и –1-го порядков дифракции одинаковые.



Рисунок 1 – Полярная поляризационная диаграмма прямо прошедшего и дифрагированного излучения при вертикальной поляризации падающего излучения

Подобная ситуация наблюдалась и при использовании горизонтальной линейной поляризации падающего излучения (поляризация ортогональна штрихам решетки). Такая поляризация была получена при

использовании полуволновой пластинки. На рисунке 2 приведена полярная поляризационная диаграмма прямо прошедшего излучения (0-й порядок) и дифрагированного в +1-й и -1-й порядки при горизонтальной поляризации падающего излучения.



Рисунок 2 – Полярная поляризационная диаграмма прямо прошедшего и дифрагированного излучения при горизонтальной поляризации падающего излучения

Как и ранее, поляризации световых пучков, дифрагированных в 0-м и 1-м порядках дифракции изменяются относительно поляризации падающего излучения, при этом поляризации излучения в +1-м и –1-м порядках дифракции совпадают и ортогональны поляризации прошедшего излучения. Однако теперь меняется направление поворота плоскости поляризации. Согласно поляризационным диаграммам в 0-м порядке дифракции поляризация поворачивается на +45°, а для 1-го порядка на –45° относительно вектора напряженности падающего на ЖК-решётку излучения. При этом свет, дифрагированный в 1-е порядки, становится эллиптически поляризованным. Изменение состояния поляризации связано с разностью фазовых набегов для обыкновенной и необыкновенной волн $\Delta \Phi = 2\pi\Delta nL/\lambda$, которая определяется разностью показателей преломления $\Delta n = n_e - n_0$, толщиной слоя жидкого кристалла L и длиной волны λ [3].

Таким образом, в работе были изучены поляризационные свойства одномерной дифракционной ЖКрешётки, созданной методом текстурированной фотоориентации нематического жидкого кристалла. Установлено, что при линейной поляризации падающего излучения поляризация прямо прошедшего и дифрагированного излучения изменяется относительно поляризации падающего излучения на величину, близкую 45°, причем поляризации в нулевом и первых порядках дифракции ортогональны друг другу.

Список литературы

1. Рушнова, И. И. Двумерная дифракционная решетка на основе бинарной ориентации нематического жидкого кристалла / И. И. Рушнова, О. С. Кабанова, А. Л. Толстик // Материалы и структуры современной электроники : материалы X междунар. науч. конф., Минск, 12–14 окт. 2022 г. – Минск, 2022. – С. 522–526.

2. Комяк, К. Г. Поляризационные свойства дифракционных жидкокристаллических структур / К. Г. Комяк // Физика конденсированного состояния [Электронный ресурс] : материалы XXX междунар. науч.-практ. конф. аспир., магистр. и студ. – Гродно : ГрГУ, 2022. – С. 40–43.

3. Melnikova, E. Polarization Properties of the Electrically Controlled Twist-Planar Liquid Crystal Diffraction Structure / E. Melnikova, I. Stashkevich, I. Rushnova, A. Tolstik // Nonlinear Phenomena in Complex Systems. – 2022. – Vol. 25, № 3. – P. 229–244

This work is devoted to the study of the polarization properties of a one-dimensional diffraction grating created by textured photoalignment of a nematic liquid crystal (LC). The dependences of the rotation of the plane of polarization of the transmitted and diffracted radiation at different polarizations of the incident radiation are established. It is shown that the rotation angle is close to 45° , and the polarizations in the zero and first orders of diffraction are orthogonal to each other.

Комяк Клавдия Георгиевна, студентка 5-го курса физического факультета, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, fiz.komyak@bsu.by.

Научный руководитель – Толстик Алексей Леонидович, доктор физико-математических наук, профессор, физический факультет, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, tolstik@bsu.by.

УДК 538.911

И. В. КОНДРУСЬ

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ ГЕЛИЯ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ Ni-Co-Fe-Cr-Mn

Исследовано влияние облучения ионами He²⁺ при различных температурах на структурно-фазовое состояние высокоэнтропийного сплава на основе системы Ni-Co-Fe-Cr-Mn. Сплав NiCoFeCrMn является устойчивым к облучению ионами гелия при различных температурах. Предложено возможное объяснение радиационной стойкости высокоэнтропийного сплава.

В настоящее время «высокоэнтропийные сплавы» (ВЭС) становятся общепринятым термином в мире металлургии, поскольку их микроструктура и уникальные свойства привлекают большое внимание в научных исследованиях и промышленном применении [1]. Кроме того, их привлекают большое внимание и механические свойства, такие как высокая прочность, пластичность, износостойкость, термическая и коррозионная стойкость, делают ВЭС потенциальными кандидатами для применения в конструкциях для высокотемпературного деления или термоядерного синтеза. Тем не менее, практически ничего не известно об их радиационной стойкости при повышенных температурах, имеющих значение для потенциальных применений ядерной энергетики. Предполагается, что высокая конфигурационная энтропия может влиять на явления рекомбинации точечных дефектов в облученных материалах за счет изменения расстояния взаимодействия вакансий и междоузельных атомов, диффузии растворенного вещества и других механизмов, тем самым обеспечивая радиационную стабильность по сравнению с обычными однофазными сплавами [2].

В данной работе исследовались образцы высокоэнтропийных сплавов NiCoFeCr и NiCoFeCrMn, а также Ni, полученный по той же технологии, что и высокоэнтропийные сплавы, методом дуговой плавки с последующей гомогенизацией. Далее проводился отжиг на протяжении 24 ч и 72 ч при температуре 1150 °C с промежуточной холодной прокаткой до 85 % сокращения толщины. Образцы облучались ионами He²⁺ с энергий 40 кэВ и флюенсами 2×10^{17} и 6×10^{17} см⁻² при комнатной температуре и флюенсом 2×10^{17} см⁻² при температуре 700 °C.

В программе SRIM 2013, используя модель Кинчина-Пиза, был произведен расчет энергетических потерь ионов He^{2+} с энергий 40 кэВ при различных флюенсах. На рисунке 1 представлены профили распределения концентрации ионов He^{2+} и результаты моделирования радиационного повреждения (измеряемого в смещении на атом (CHA)). Для никеля максимальный пробег ионов гелия составил 285–290 нм, с максимумом повреждающей дозы на глубине 130 нм, для сплава NiCoFeCr максимальный пробег – 320 нм и максимум повреждений на глубине 120 нм, у сплава NiCoFeCrMn максимальный пробег ионов гелия составил 315 нм и максимум повреждающей дозы пришёлся на глубину в 100 нм. Наибольшее значение повреждающей дозы в (CHA) для Ni – 23,2 и 69,6, для системы NiCoFeCr – 5,5 и 16,4, для NiCoFeCrMn – 4 и 11,9 при флюенсах 2×10^{17} и 6×10^{17} см⁻² соответственно. Исходя из данных моделирования была выбрана методика съемки в геометрии скользящего рентгеновского пучка.



Рисунок 1 – Профили распределения концентрации ионов He²⁺ (а) и повреждающей дозы (б) в образцах Ni, NiCoFeCr и NiCoFeCrMn по глубине

Фазовый состав образцов изучался методом рентгеноструктурного анализа (PCA) на дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием медного излучения ($\lambda = 0,15418$ нм). Для исследования воздействия имплантированного гелия на поверхностный слой, рентгенограммы получены съемкой образцов при малом фиксированном угле падения скользящего рентгеновского пучка (1°).



Рисунок 2 – Рентгеновские дифрактограммы образцов Ni, NiCoFeCr и NiCoFeCrMn: исходных и облучённых ионами He²⁺ 40 кэВ с флюенсом 2×10¹⁷ см⁻² при температуре 700 °C

Рентгенограммы всех необлученных образцов демонстрируют единую фазу ГЦК структуры (рисунок 2). При облучении гелием как при комнатной температуре, так и при температуре 700 °C структурно-фазовый состав систем сохранился, при этом у дифракционных пиков наблюдалась асимметрия и уширение. В чистом никеле наблюдался сдвиг дифракционных пиков в сторону больших углов при облучении гелием в условиях комнатной и высокой температуры. В системе NiCoFeCr при облучении в нормальных условиях и при 700 °C наблюдались сдвиги в сторону меньших углов. В системе NiCoFeCrMn сдвиги происходили в сторону меньших углов при комнатной температуре и в сторону больших углов – при высокотемпературном облучении.



Рисунок 3 – Значения микродеформации, макронапряжений и плотности дислокаций для исходных и облучённых ионами He²⁺ с энергией 40 кэВ при различных флюенсах образцов Ni (a), NiCoFeCr (б) и NiCoFeCrMn (в)

На рисунке 3 представлены значения микродеформации, макронапряжений и плотности дислокаций для исходных и облученных образцов. В чистом никеле с увеличением флюенса при облучении ионами гелия значения микродеформации и макронапряжения начинают понижаться, в сплаве NiCoFeCr напротив - они незначительно изменяются, сохраняя направление на увеличение этих параметров. При аналогичном повышении флюенса облучения в высокоэнтропийном сплаве NiCoFeCrMn они продолжают увеличиваться. Все данные по микродеформации и макронапряжению хорошо коррелируют со значениями плотности дислокаций, ведь при повышении параметров напряжения плотность дислокаций так же повышается, но при отжиге дефектов, напряжения уменьшаются, и плотность дислокаций также падает. Такое изменение данных говорит о том, что в сплавах NiCoFeCr и NiCoFeCrMn еще не произошло критическое стягивание имплантированных облучением пузырьков гелия, в более крупные дефекты называемыми блистерами, что говорит нам о их лучшей радиационной стойкости по сравнению с Ni, в силу того, что большее содержание малых по объёму кластеров, значительно лучше сказывается на стойкости материала, чем малое содержание больших по объёму кластеров [3]. При высокотемпературном облучении гелием значения микродеформаций и макронапряжений заметно отличались от облученных при аналогичном флюенсе при комнатной температуре. Структурно-фазовый состав сохранился при облучении гелием при 700 °С, но по сравнению с облучением при нормальных условиях, произошел отжиг радиационных дефектов, вследствие чего уменьшились значения напряжений, что указывает на релаксацию кристаллической решетки, и повышенную радиационную стойкость данных материалов при повышении температуры [2]. При этом из параметров макронапряжений было определенно, что сплав NiCoFeCrMn имеет лучшую стойкость к радиационному распуханию, чем чистый никель, либо сплав NiCoFeCr.

Таким образом, фазовый состав высокоэнтропийного сплава NiCoFeCrMn является устойчивым к облучению ионами He^{2^+} с энергий 40 кэВ и флюенсами 2×10^{17} и 6×10^{17} см⁻² при комнатной температуре и с флюенсом 2×10^{17} см⁻² при температуре 700 °C. Наблюдается корреляция между значениями микродеформации и макронапряжений с плотностью дислокаций, которая увеличивается с ростом напряжений и значительно уменьшается при высокотемпературном облучении. Было предположено, что уменьшение значений микродеформации и макронапряжений в сплавах NiCoFeCr и NiCoFeCrMn связано с образованием большого числа малых по размеру кластеров, что повышает радиационную стойкость материалов. При температуре 700 °C наблюдается значительное уменьшение значений напряжений, что связано с отжигом радиационных дефектов.

Список литературы

1. Compositional complexity dependence of dislocation density and mechanical properties in high entropy alloy systems / P. Thirathipviwat [et al.] // Progress in Natural Science: Materials International. – 2020.

2. Microstructural stability and mechanical behavior of FeNiMnCr high entropy alloy under ion irradiation / N. A. Kumar [et al.] // Acta Materialia. – 2016. – № 113. – P. 230–244.

3. Evolution of irradiation-induced strain in an equiatomic NiFe alloy / M. W. Ullah [et al.] // Scripta Materialia. – 2017. – № 140. – Р. 35–39.

The effect of He^{2+} ion irradiation at various temperatures on the structural-phase state of a high-entropy alloy based on the Ni-Co-Fe-Cr-Mn system has been studied. The NiCoFeCrMn alloy is resistant to irradiation with helium ions at various temperatures. A possible explanation of the radiation resistance of a high-entropy alloy is proposed.

Кондрусь Илья Васильевич, студент 3-го курса физического факультета, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, ilyakondrus01@gmail.com.

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

УДК 538.911

A. A. KOPXOB

СТРУКТУРА ВОЛЬФРАМА, ОБРАБОТАННОГО КОМПРЕССИОННЫМИ ПЛАЗМЕННЫМИ ПОТОКАМИ

Представлены результаты исследования структуры вольфрама после воздействия компрессионными плазменными потоками.

Вольфрам и его сплавы рассматриваются в качестве перспективных материалов 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]. Таким образом, изучение свойств вольфрама является актуальной задачей.

Недостатком вольфрама является высокая температура перехода из хрупкого в пластичное состояние (DBTT), которая составляет 125–700 °C. Относительно низкие значения температуры перехода из хрупкого в пластичное состояние нелегированного вольфрама влияют на термомеханическую обработку – сочетание нагрева и деформации [2].

Для модифицирования структурного состояния вольфрама и его сплавов можно использовать воздействие импульсных потоков высокоэнергетической плазмы (компрессионных плазменных потоков), которые позволяют изменять структуру тонкого приповерхностного слоя, который будет иметь непосредственное взаимодействие с плазмой термоядерного реактора.

Такой тип импульсной обработки, реализуемый в режиме плавления поверхностного слоя, способствует диспергированию зеренной структуры путем скоростной кристаллизации из расплава. Кристаллизация в данном случае происходит по гетерогенному механизму, когда зародышами кристаллизации служат кристаллические зерна нерасплавленной части вольфрама. Таким образом, морфология зерен нерасплавленной части будет определять размер зерен в поверхностном закристаллизовавшемся слое. Таким образом, целью данной работы являлось изучение структуры вольфрама после воздействия компрессионными плазменными потоками.

В работе исследовался образец технически чистого сплава вольфрама размером 10×10 мм и толщиной 2 мм, который обрабатывался 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 8 см, изменять плотность поглощенной энергии в пределах, необходимых для плавления части подложки вольфрама. Фазовый состав модифицированного приповерхностного слоя изучался с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Rigaku Ultima IV в медном излучении CuK_a (длина волны 0.154178 нм) в геометрии Брэгга – Брентано. С помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) проводился анализ морфологии поверхности.

Анализа РЭМ-изображений исследуемых образцов (рис. 1) позволил обнаружить множественные трещины и волнообразный рельеф закристаллизовавшегося поверхностного слоя обработанного вольфрама, что свидетельствует о том, что облучение компрессионным плазменным потоком с выбранными параметрами приводит к плавлению приповерхностного слоя и гидродинамическому течению расплава.



Рисунок 1 – РЭМ-изображения поверхности вольфрама в исходном состоянии (а) и после воздействия КПП (б)

Из результатов рентгеноструктурного анализа следует, что фазовый состав приповерхностного слоя не изменяется после обработки КПП (рис. 2). Это говорит о том, что взаимодействия поверхности вольфрама с плазмообразующим газом (азотом) не приводит к образованию нитридных фаз.



Рисунок 2 – Рентгеновские дифрактограммы исходного вольфрама и после плазменного воздействия

Слой вольфрама, расположенный ниже расплавленного слоя, в котором не достигается температура плавления, подвергается нагреву до температуры, достаточной для протекания процесса рекристаллизации, связанного с укрупнением зерен. Для оценки времени протекания рекристаллизационных процессов проводился расчет распределения температуры в приповерхностном слое вольфрама после импульсного высокоэнергетического воздействия согласно классическому уравнению теплопроводности. Вопрос рекристаллизации вольфрама является важным, так как в проектируемом термоядерном реакторе ITER компоненты плазменной облицовки будут достигать экстремальной температуры поверхности до 2000 °C. До настоящего времени кинетика рекристаллизации вольфрама исследовалась в диапазоне от 1150 до 1350 °C. Для того чтобы понять процесс рекристаллизации вольфрама в более широком соответствующем диапазоне температур, кинетика должна быть исследована при более высокой температуре и на нескольких образцах вольфрама [3].

Расчет температурных профилей в вольфраме позволил оценить время рекристаллизации. Используя зависимости температуры на рисунке 3, было получено значение времени рекристаллизации равное около 1000 мкс, принимая температуру рекристаллизации равной примерно 1200 °C.



Рисунок 3 – Зависимость температуры от времени (а), зависимость температуры от координаты (б)

В результате обработки вольфрама компрессионным плазменным потоком происходит плавление с последующей рекристаллизацией поверхности вольфрама.

Под действием компрессионных плазменных потоков происходит оплавление поверхности образца. Было выявлено, что обработка КПП приводит к переориентации кристаллитов, что связано с рекристаллизацией, время которой, исходя из расчетов, составило 1000 мкс.

Список литературы

1. Philipps V. Journal of Nuclear Materials, 415 (2011) S2.

2. Голубева, А. В. Накопление водорода в разработанных для термоядерных установок сплавах вольфрама / А. В. Голубева, Д. И. Черкез // ВАНТ. Сер. «Термоядерный синтез». – 2018. – Т. 41, вып. 4. – С. 26–37.

3. Durif M., Richou G., Kermouche J.-M. Bergheau, Inverse identification of tungsten static recrystallization kinetics under high thermal flux.

The results of structure changes in the tungsten after compression plasma flows impact are presented in the work.

Корхов Александр Андреевич, студент 3-го курса физического факультета, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, korkhoff.aliaxander@gmail.com.

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

УДК 535.37

Н. Н. КРАСНОПЕРОВ

СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ ИНДОТРИКАРБОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С АЛЬБУМИНОМ

Выполнена модернизация лазерного спектрофлуориметра собственной разработки, в который добавлен программноаппаратный режим регистрации серии спектров флуоресценции с миллисекундным временным разрешением. Новый режим использован при исследовании процесса взаимодействия индотрикарбоцианинового фотосенсибилизатора с бычьим сывороточным альбумином. Установлено, что образование комплексов красителя с бычьим сывороточным альбумином происходит за время порядка или менее 100 мс.

Цианиновые красители относятся к старейшим и наиболее изученным семействам синтетических пигментов. Впервые соединение, относящееся к данному классу, было синтезировано в 1856 году и названо цианиновым красителем в соответствии с окраской. В связи с этим красители с полиметиновой цепью исторически называли цианиновыми, несмотря на то, что более корректным с точки зрения международной химической номенклатуры является термин полиметиновые красители (ПК). Интерес к разработке и исследованию полиметиновых красителей остается на высоком уровне благодаря их применению в широком круге отраслей человеческой деятельности [1]. Особое место среди соединений данного класса занимают трикарбоцианиновые красители. Ввиду наличия у них интенсивных полос электронного поглощения и испускания в области 700–900 нм, где максимально пропускание и минимально рассеяние биологических тканей, они обладают высоким потенциалом для различных медико-биологических приложений. В нашей стране исследования с соединениями данного класса проводятся в лаборатории НИИПФП им. А. Н. Севченко БГУ, где последние годы целенаправленно ведется разработка фотосенсибилизатора для тераностики злокачественных новообразований [2–4].

Настоящая работа посвящена исследованию кинетических характеристик взаимодействия индотрикарбоцианинового фотосенсибилизатора с основным транспортным белком крови – альбумином (рисунок 1). В качестве модели использовался бычий сывороточный альбумин фирмы Serva (Германия).



Рисунок 1 - Структурные формулы исследованных красителей

Согласно данным литературы для других соединений из ряда полиметиновых красителей процессы комплексообразования с белковыми макромолекулами протекают с характерными временами в миллисекундном диапазоне [5]. Для этого потребовалось выполнить модернизацию лазерного спектрофлуориметра собственной разработки [6], который активно используется при исследовании свойств трикарбоцианиновых красителей в экспериментах. Подвод возбуждающего излучения к исследуемому образцу и сбор флуоресценции в спектрометре осуществляется с помощью У-образного оптоволоконного световода. Оптическая система спектрометра состоит из излучателя-светоколлектора, малогабаритного полихроматора и блока фотоприёмника (ПЗС-линейка Sony ILX511). Возбуждение – полупроводниковый лазер с длиной волны излучения 684 нм, максимальная мощность 30 мВт. Управление спектрометром осуществляется с помощью оригинального программного обеспечения (ПО). До настоящего времени реализован один режим работы – регистрация стационарных спектров флуоресценции (режим одиночного спектра).

Высокая тактовая частота работы многоканального фотодетектора позволил реализовать режим регистрации серии спектров с миллисекундным интервалом без дополнительных конструктивных изменений прибора. В ПО спектрометра добавлен режим регистрации серии спектров флуоресценции с миллисекундным временным разрешением. В новом режиме спектрофлуориметр работает по следующему алгоритму: В течение устанавливаемого временного интервала спектрометр регистрирует в цикле спектры флуоресценции с заданными параметрами (время экспозиции и мощность лазера). Момент времени регистрации отдельного спектра определяется программно по системному времени компьютера в момент отправки команды на регистрацию в спектрометр.

Временной интервал между спектрами определяется суммой времени экспозиции и временем, которое затрачивается на обработку ответа линейки (пересчет байтового ответа в значения интенсивностей, вычитка фона, сохранение в буферный массив). Длительность второго фактора зависит от объема данных. Для его уменьшения решено реализовать возможность выбора анализируемого интервала длин волн. Для интервала 120 нм (~447 пикселей линейки) и времени экспозиции 3 мс шаг по времени составил ~8 мс.

На практике спектрофлуориметр использовался в режиме одиночного спектра с параметрами регистрации в следующем диапазоне: мощность 10–100 %, экспозиция 50–4000 мс. Линейность сигнала флуоресценции от параметров регистрации спектрометра в этом диапазоне была установлена ранее. Учитывая, что планируется работа при малых временах экспозиции, проведена проверка корректности регистрации спектров флуоресценции при значениях данного параметра меньше 50 мс. Тестирование проводилось путем регистрации спектров флуоресценции при изменении одного из параметров регистрации (мощности лазера возбуждения и времени экспозиции). В качестве тестового образца использовался раствора красителя HITC (ПК1) в этаноле при концентрации 1,7 мкМ в стандартной кварцевой кювете с сечением 10×10 мм. Структурная формула красителя ПК1 представлена на рисунке 1. В полярных органических растворителях данный краситель находится в форме мономеров диссоциированых на свободные ионы. Спектрально-люминесцентные параметры его растворов в этаноле стабильны в широком диапазоне концентраций.

Проверена линейность работы спектрометра в обоих режимах путем регистрации спектра флуоресценции от тестового образца. Анализировали интенсивность флуоресценции в максимуме при изменении одного из параметров, а также форму спектра флуоресценции. Для автоматического анализа параметров спектров флуоресценции реализован скрипт на языке Python. В результате установлено, что в обоих режимах спектрометр работает идентичным образом. Наблюдается линейная пропорциональность интенсивности флуоресценции красителя от мощности лазера в диапазоне 10–100 % и времени экспозиции в диапазоне (3-50 мс). Отсутствует искажение формы спектра флуоресценции.

Проведены исследования кинетических характеристик процесса образования комплексов с бычьим сывороточным альбумином индотрикарбоцианинового красителя ПК2, основы фотосенсибилизатора для фотодинамической терапии злокачественных новообразований [2–4]. Использована следующая методика: анализировались интенсивность и форма спектра флуоресценции раствора красителя с БСА при смешивании промежуточных растворов, содержащих только краситель или БСА. Измерения проводили в кварцевой кювете путем регистрации серии спектров флуоресценции в процессе перемешивания растворов. В кювету помещали концентрированный раствор в ФСБ красителя ПК2. После чего с помощью ручного дозатора быстро вводился раствор в ФСБ БСА. Световод лазерного флуоресцентного спектрометра размещали под прямым углом к стенке кюветы.

Предварительно на тестовом образце, спектральные параметры которого стабильны при изменении концентрации, подобрали оптимальные условия эксперимента. Опробованы измерения в кюветах разной толщины (2, 5 и 10 мм), разные объемы смешиваемых растворов. Для этого в кювету сперва помещали концентрированный раствор в этаноле красителя ПК2, после чего с помощью ручного дозатора быстро вводили чистый этанол. Анализировали изменение со временем интенсивности, положения максимума и полуширины спектра флуоресценции (рисунок 2).

62 ФКС XXXI: материалы конференции. – Гродно: ГрГУ, 2023



Рисунок 2 – Кинетика изменения интенсивности положения максимума флуоресценции при смешивании раствора красителя ПК1 в этаноле и растворителя

Наиболее быстрое введение и наименьшее время стабилизации интенсивности флуоресценции оказалось при использовании кюветы 2 мм и отношения объемов растворов красителя и вводимого буфера 1 к 10.

В таких условиях измерена серия спектров флуоресценции ПК2 при смешивании растворов в фосфатносолевом буфере (ФСБ) красителя ПК2 и БСА (рисунок 3). Установлено, что стабилизация параметров формы спектра флуоресценции происходит за время, не превышающее время перемешивания растворов. Таким образом, образование комплексов красителя с БСА происходит за время порядка или менее 100 мс.



Рисунок 3 – Кинетика изменения интенсивности (1) и положения максимума (2) флуоресценции при смешивании растворов в ФСБ красителя ПК2 (54 мкл, 100 мкМ) и БСА (546 мкл, 52,8 мкМ); интенсивность флуоресценции раствора в ФСБ красителя ПК2 при концентрации 9,0 мкМ в аналогичных условиях регистрации (3)

Таким образом, выполнена модернизация лазерного спектрофлуориметра собственной разработки, в котором добавлен программно-аппаратный режим регистрации серии спектров флуоресценции с миллисекундным временным разрешением. Новый режим использован при исследовании процесса взаимодействия индотрикарбоцианинового фотосенсибилизатора с бычьим сывороточным альбумином. Установлено, что образование комплексов красителя с бычьим сывороточным альбумином происходит за время порядка или менее 100 мс.

Список литературы

1. Cyanines during the 1990s: a review / A. Mishra [et al.] // Chemical Reviews. – 2000. – Vol. 100, № 6. – C. 1973–2012.

2. Lugovski, A. A. Novel indotricarbocyanine dyes covalently bonded to polyethylene glycol for theranostics / A. A. Lugovski, M. P. Samtsov, K. N. Kaplevsky, D. S. Tarasau, E. S. Voropay, P. T. Petrov, Y. P. Istomin // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2016. – Vol. 316. – P. 31–36.

3. Флуоресценция фотосенсибилизатора на основе индотрикарбоционинового красителя при фотохимиотерапии / М. П. Самцов [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2011. – Т. 78, № 1. – С. 121–127.

4. Самцов, М. П. Оптимизация параметров источника фотовоздействия при фотохимиотерапии опухолевых тканей лабораторных животных / М. П. Самцов, Д. С. Тарасов, Е. С. Воропай, Л. С. Ляшенко, П. Т. Петров, В. М. Насек, А. О. Савин // Журнал Белорусского государственного университета. Физика. – 2019. – № 1. – С. 19–26.

5. Спектрально-кинетические характеристики комплексообразования между индотрикарбоцианином и альбумином / В. А. Кузьмин [и др.] // Доклады Академии наук / Федеральное государственное бюджетное учреждение «Российская академия наук». – 2015. – Т. 462, № 2. – С. 182–184.

6. Самцов, М. П. Лазерный спектрометрический комплекс для флуоресцентной диагностики области локализации опухолей / М. П. Самцов, А. Е. Радько, К. Н. Каплевский, К. А. Шевченко // Квантовая электроника : материалы V междунар. науч.-техн. конф. (Минск, 22–25 нояб. 2004 г.) – Минск : БГУ, 2004. – С. 20–24.

The modernization of laser spectrofluorimeter of our own design has been made, to which a software-hardware mode for recording a series of fluorescence spectra with a millisecond time resolution had been added. The new mode was used to study the process of interaction of indotricarbocyanine photosensitizer with bovine serum albumin. It has been established that the formation of complexes of the dye with bovine serum albumin occurs in a time of the order of or less than 100 ms.

Красноперов Никита Николаевич, студент 4-го курса физического факультета, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, nikitakrasnopiorov2710@gmail.com.

Научный руководитель – Тарасов Дмитрий Сергеевич, кандидат физико-математических наук, доцент, лаборатория спектроскопии НИИПФП им. А. Н. Севченко БГУ, Минск, Республика Беларусь, dmitrij-tarasov@list.ru.

УДК 544.18

Е. В. КУЗНЕЦОВА, Е. В. ОВЧИННИКОВ

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МОДИФИКАТОРОВ

Представлены основные группы аллотропных форм углерода, наглядно отображена их взаимосвязь в зависимости от степени гибридизации атомов C, а также рассмотрены свойства, структура и возможности применения углеродных наноструктурированных материалов в современной промышленности.

Одним из важнейших экономических аспектов и приоритетных направлений развития современного научно-технического прогресса любого государства является разработка новых высокотехнологичных материалов, технологий их получения, применения и переработки.

В настоящее время изучение углеродных наноматериалов трансформировалось в целую отрасль науки, где, помимо основных полиморфов углерода (нанотрубок, фуллеренов и графена), изучаются и более сложные комплексные структуры на их основе, прогнозируется появление новых углеродных материалов и рассматриваются перспективы их применения.

Согласно [1], многообразные аллотропные формы углерода можно разделить на три основные:

- чистые формы (*sp*³-, *sp*²-, *sp*-) – алмаз, лонсдейлит, графит, графен, карбин;

- промежуточные формы (*spⁿ*, *n* ≠ 1, 2) – фуллерены, углеродные нанотрубки, углеродные луковицы;

- смешанные формы углерода $(sp^3 + sp^2 + sp)$ – аморфный углерод, сажа, стеклоуглерод, алмазоподобный углерод, пленки α -СН и др.

На тройной диаграмме, представленной на рисунке 1, наглядно отображена взаимосвязь и многообразие различных аллотропных форм углерода в зависимости от степени гибридизации атомов С.



Рисунок 1 – Диаграмма аллотропных форм углерода [2]

Схематическое изображение некоторых структур углеродных наноматериалов представлено в таблице 1.

Алмаз	Графен	Графит
Карбин	Углеродные нанотрубки	Фуллерен



Алмаз – это одна из аллотропных форм углерода, в структуре которого каждый атом углерода расположен в центре тетраэдра и связан σ-связями с четырьмя ближайшими атомами углерода, находящимися в вершинах этого тетраэдра. Именно такая симметрия и прочная связь между атомами углерода объясняют высокую твердость алмаза [1]. Традиционно алмазы используются в технике, из них изготавливают абразивы, резцы для обработки металлов, наконечники твердомеров и многое другое. Также алмазы используют в других различных областях, включая электронику, оптику, лазеры, биологию, трибологию, электрохимию и защиту от коррозии, радиационные и химические датчики и т. д.

Лонсдейлит – моноатомное соединение углерода тетраэдрического типа, в структуре которого атомы углерода располагаются в тетраэдрах из четырех атомов углерода С⁵ [4–6]. Сфера, описывающая этот тетраэдр, является основным элементом структуры кристалла лонсдейлита [7]. Практическое применение представляется возможным при разработке композитных материалов на основе лонсдейлита.

Графит – это одна из аллотропных форм углерода, в структуре которого атомы углерода в состоянии *sp*²гибридизации образуют слабоволнистые, почти плоские слои из шестичленных колец атомов углерода. Графитизированный продукт используется для изготовления труб, тиглей, нагревательных элементов аппаратуры, электродов. Порошок графита используется как сухая смазка или для изготовления пластмасс в качестве наполнителя.

Графен – двумерная аллотропная модификация углерода, образованная слоем атомов углерода толщиной в один атом. Атомы углерода находятся в состоянии *sp*²-гибридизации и расположены в соединенных между собой углах шестиугольников. Графен представляет собой одну плоскость слоистого графита, отделенную от объемного кристалла. Благодаря своей высокой подвижности при комнатной температуре, графеном можно заменить кремний в интегральных микросхемах.

Углеродные нанотрубки (УНТ) – протяженные цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров, состоящие из одной или нескольких свернутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей (графенов) и заканчивающиеся обычно полусферической головкой. Возможность использования материалов, на основе углеродных нанотрубок, достаточно обширна. Их можно использовать в качестве структурных модификаторов конструкционных материалов, элементов радиоэлектроники, добавок в смазочные материалы, лаки и краски, высокоэффективных адсорбентов, газораспределительных слоев топливных элементов и т. д.

Фуллерены – молекулярные соединения, представляющие собой выпуклые замкнутые многогранники, составленные из трехкоординированных атомов углерода со смешанной гибридизацией.

Понятие фуллерен применительно к широкому классу многоатомных молекул углерода, имеющих форму замкнутого полого многогранника и общую формулу C_n (*n* – четное целое число). Практическое применение

фуллеренов возможно в изучении свойств при взаимодействии его с другими веществами, образуя тем самым различные производные.

Еще один класс структур на основе фуллеренов – это онионы (от англ.onions – луковицы). Подобно многослойным УНТ, такие структуры представляют собой многослойные фуллерены. Исследования таких структур только начаты, однако несомненно, что подобные слоистые структуры могут представлять немалое значение для развития наноструктурного материаловедения.

Важный представитель класса углеродных наноматериалов – это алмазоподобные структуры и пленки, которые представляют собой метастабильные аморфные углеродные материалы со значительной долей sp3 связей в структуре. Структура таких материалов представляет собой либо аморфную фазу с областями, обладающими кристаллическим порядком, либо частично кристаллизованную углеродную структуру, где кристаллизованная фаза соответствует алмазу. Алмазоподобные пленки часто используются в качестве защитных покрытий с оптическим окном для магнитных накопительных дисков, записывающих головок и в биомедицинских применениях [1–3].

Практическое применение углеродных модификаторов возможно для изменения свойств полимеров, смазок, покрытий, обеспечивающих повышенные значения адгезионной прочности и изностойкости, для производства и оптимизации конструкции карданных валов, для изготовления комплектующих изделий для карданной передачи [8].

Таким образом, применение углеродных наноструктурированных материалов различной формы (фуллерены, нанотрубки, графен, алмазные наночастицы), благодаря уникальным свойствам таких материалов, возможно в различных областях науки, промышленности и строительства, при создании современных функциональных и конструкционных материалов, приборов и устройств на их основе и многое другое.

Список литературы

1. Лисичкин, Г. В. Химия поверхности неорганических частиц / Г. В. Лисичкин, А. Ю. Оленин, И. И. Кулакова. – М. : Техносфера, 2020. – 380 с.

2. Баимова, Ю. А. Графен, нанотрубки и другие углеродные наноструктуры : моногр. / Ю. А. Баимова, Р. Р. Мулюков. – М. : РАН, 2018. – 212 с.

3. Шашок, Ж. С. Применение углеродных наноматериалов в полимерных композициях : моногр. / Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук. – Минск : БГТУ, 2014. – 232 с.

4. Frondel, C. Lonsdaleite, a new hexagonal polymorph of diamond / C. Frondel, U. B. Marvin // Nature 214, 1967. – P. 587–589.

5. Pan, Zicheng. Harder than Diamond: Superior Indentation Strength of Wurtzite BN and Lonsdaleite / Zicheng Pan, Hong Sun, Yi Zhang, Changfeng Chen // Physical Review Letters. – 2009. – Vol. 102, № 5. – P. 055503.

6. He, Hongliang. Direct transformation of cubic diamond to hexagonal diamond / Hongliang He, Toshimori Sekine, Toshihiko Kobayashi // Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 81, № 4. – P. 610–612.

7. Влияние выбора ячейки в кристалле на ячейку обратной решетки / В. А. Лиопо [и др.] // Веснік Брэсцкага дзяржаўнага ўніверсітэта імя А. С. Пушкіна. Серыя 4. Фізіка. Матэматыка. – 2019. – № 2. – С. 12–23.

8. Композиционные материалы для конструкции карданных передач / Е.В. Овчинников [и др.] // Актуальные вопросы машиноведения : сб. науч. тр. / редкол.: В. Л. Басинюк [и др.]. – Минск : Объединенный институт машиностроения НАН РБ, 2022. – Т. 11. – С. 283–286.

This paper presents the main groups of allotropic forms of carbon, clearly displays their relationship depending on the degree of hybridization of C atoms, and also considers the properties, structure, and possibilities of using carbon nanostructured materials in modern industry.

Кузнецова Елена Валериевна, аспирант 1-го курса, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, alena-kusnetsova@mail.ru.

Научный руководитель – Овчинников Евгений Витальевич, доктор технических наук, профессор кафедры машиноведения и технической эксплуатации автомобилей, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, ovchin@grsu.by.

УДК 531.19;538.911

А. А. КУЛЕШ, А. А. РОГАЧ, В. А. ЯЗЕНОК

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦАХ С УЧЁТОМ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ РЕЛАКСАЦИИ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ

В рамках двухуровневого статистического метода получено выражение для большого термодинамического потенциала как функционала поля плотности. Наличие статистического выражения для большого потенциала позволило в

результате его варьирования провести расчеты для величины адсорбированного вещества на сферических наночастицах разных размеров и проследить за радиальным смещением узлов ГЦК решетки вблизи их границ.

Для описания равновесных свойств неоднородных конденсированных систем разработан двухуровневый статистический метод [1; 2], который является симбиозом метода коррелятивных функций Боголюбова – Борна – Грина – Кирквуда – Ивона (ББГКИ), метода условных коррелятивных функций Ротта [3] и метода функционалов плотности.

Их совместное использование позволило эффективным образом оборвать цепочку интегродифференциальных уравнений для коррелятивных функций и решить вопрос о способе нормировки этих функций для неоднородной системы.

В результате было получено статистическое выражение для большого термодинамического потенциала Ω, описывающего равновесные характеристики неоднородных систем.

В рамках двухуровневого статистического метода ранее была получена замкнутая система интегральных уравнений для потенциалов ϕ_{ij} средних сил, которые описывают взаимодействие выделенной молекулы конденсированной неоднородной среды в ячейке ω_i с остальными молекулами, статистически распределенными в других ячейках ω_i [4].

Эта общая система уравнений преобразована с целью описания гетерогенной системы «кристаллическая наночастица в однородной газообразной среде».

Наличие статистического выражение для большого потенциала $\Omega = F - \mu N$, как функционала искомого поля плотности чисел заполнения n_i микроячеек, позволило в результате варьирования провести расчеты для определения величины адсорбированного вещества на наночастицах разных размеров, а также исследовать пространственнаю релаксацию параметров ГЦК решетки вблизи границ наночастиц. Система интегральных и алгебраических уравнений была преобразована для ее решения методом итераций с использованием пакета Mathcad.

В случае сферической наночастицы поле плотности зависит только от радиусов r_p координационных сфер с номерами p относительно центра наночастицы (p = 1, 2, ..., P).

Следовательно, нужно определить радиальный профиль чисел заполнения $n(r_p)$, который для газообразной молекулярной системы аппроксимируем с помощью трехпараметрической функции, содержащей гиперболический тангенс [3; 5; 6], т. е.

$$n(r_p) = n_x - (n_x - n_\infty) \operatorname{th} \{ \kappa(r - r_{nano}) \}, \quad p > p_{nano}.$$

$$\tag{1}$$

Здесь n_x и к – вариационные параметры теории; третий параметр n_{∞} определяет значения чисел заполнения для однородной жидкой либо газовой среды, находящейся в равновесии с исследуемой кристаллической наночастицей; r_{nano} – радиус наночастицы, соответствующий номеру p_{nano} кристаллической ноночастицы.

В выполненных численных расчетах значения радиусов r_p координационных сфер приведены в единицах линейного параметра σ потенциала Леннард – Джонса, а температура θ определена в единицах энергетического параметра ε этого же потенциала.

Формула (1) в виде гиперболического тангенса была ранее получена при статистическом описании профиля плотности на плоской границе раздела жидкость – газ [3].

Поэтому для сферической поверхности раздела фаз параметры n_x и к здесь рассматриваются в качестве вариационных параметров при решении вариационной задачи по отысканию минимума большого термодинамического потенциала Ω наночастицы как функционала от искомого радиального профиля чисел заполнения n_p и двух вспомогательных профилей.

Один из них описывает радиальное смещение узлов Δr_p ГЦК решетки кристаллической наночастицы (пространственная релаксация решетки), а второй – изменение формы функций распределений в ячейках разных координационных сфер с номерами p, описываемое среднеквадратичным отклонением σ_p молекулы от узлов решетки.

Минимум потенциала Ω определялся численно для разных заданных значений параметра к при изменении параметра n_x от 0 до 0,1. Расчеты проведены для наночастицы с радиусом $r_{nano} = 3,47$, что соответствует наночастице, состоящей из $p_{nano} = 5$ координационных сфер.

На рис. 1 приведены зависимости большого термодинамического потенциала Ω от параметра n_x при заданных разных значениях параметра к и температуре $\theta = 0.6$, которая несколько ниже, чем температура тройной точки простых молекулярных систем.



Рисунок 1 – Зависимости большого термодинамического потенциала Ω от вариационного параметра n_x при разных значениях параметра к и $\theta = 0,6$

Из рис. 1 видно, что абсолютный минимум большого термодинамического потенциала Ω_{min} реализуется при значении к $\approx 4,5$ и соответствующего ему параметра $n_x \approx 0,065$.

На рис. 2 представлены результаты расчетов изотермических профилей характеристик структуры сферической кристаллической наночастицы, находящейся в равновесии с окружающей ее газовой средой при температуре $\theta = 0,6$. Полученные зависимости соответствуют минимуму потенциала Ω . Из рис. 2 видно, что в случае кристаллической наночастицы с числами заполнения $n \approx 0,999$ на ее границе (p = 5) образуется адсорбционный газообразный слой с повышенными значениями плотности. В объеме кристаллической наночастицы наблюдается постепенное увеличение среднеквадратичных отклонений σ от значения $\sigma_0 = 0,20$ в центре наночастицы до значения $\sigma = 0,35$ на ее границе. Одновременно с этим происходит сдвиг узлов ГЦК решетки в радиальном направлении, который описывается зависимостью Δr_p .



Рисунок 2 – Радиальный профиль чисел заполнения *n_p* гетерогенной системы и графики зависимостей нормировки *Q_p* функции распределения атомов или молекул вблизи узлов решётки, среднеквадратичных отклонений *σ_p* и радиальных смещений Δ*r_p* узлов от номеров *p* координационных сфер в объёме наночастицы и окружающей среды

Из рис. 2 видно, что в случае кристаллической наночастицы с числами заполнения $n \approx 0,999$ на ее границе при $p > p_{nano}$ образуется адсорбционный газообразный слой с повышенными значениями плотности. В объеме кристаллической наночастицы наблюдается постепенное увеличение среднеквадратичных отклонений σ от значения $\sigma_0 = 0,20$ в центре наночастицы до значения $\sigma = 0,35$ на ее границе. Одновременно с этим происходит сдвиг узлов ГЦК решетки в радиальном направлении, который описывается зависимостью Δr_p от номера p.

Рассчитанные равновесные поля плотности гетерогенной системы «сферическая наночастица в газовой фазе» при температуре ниже тройной точки ($\theta = 0,6$) позволили определить поверхностную плотность $\rho_s = N_a/S$ адсорбированных молекул на поверхностях ноночастиц разных размеров (N_a – число адсорбированных молекул, S – площадь сферической поверхности наночастиц с радиусом r_{nano}).

На рис. 3 сплошными линиями изображены рассчитанные зависимости поверхностной плотности ρ_s и числа N_a адсорбированных молекул от радиуса r_{nano} .

Из рис. З видно, что с увеличением радиуса r_{nano} наночастицы число частиц в адсорбционном слое, а следовательно и поверхностная плотность ρ_s адсорбированных молекул монотонно возрастают. Однако есть основания предполагать, что при значительном увеличении радиуса r_{nano} , поверхностная плотность ρ_s будет приближаться к своему максимальному значению, соответствующему адсорбции на плоской границе раздела фаз.



Рисунок 3 – Графики зависимости поверхностной плотности ρ_s адсорбированных молекул и числа N_a молекул в наночастицах разных радиусов r_{nano}

В результате с помощью компьютерной программы по определению профиля плотности кристаллических сферических наночастиц разных размеров в газовой среде с учетом пространственной релаксации параметров ГЦК решетки в объеме наночастицы рассчитаны равновесные поля плотности в межфазной области гетерогенной системы при температуре ниже тройной точки. Это позволило приступить к статистическому исследованию адсорбции на кристаллических сферических наночастицах с учетом изменения их структуры.

Список литературы

1. Наркевич, И. И. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред : дис. ... д-ра физ.-мат. Наук / И. И. Наркевич. – СПб., 1993. – 223 с.

2. Наркевич, И. И. Двухуровневый статистический метод описания неоднородных систем. Ч. 1. Симбиоз методов коррелятивных функций и термодинамических функционалов плотности : моногр. / И. И. Наркевич. – Нордерштедт : LAP LAMBERT Academic Publishing RU, 2019. – 114 с.

3. Ротт, Л. А. Статистическая теория молекулярных систем / Л. А. Ротт. – М. : Наука, 1979. – 280 с.

4. Narkevich, I. I. Two-level statistical description of structure of homogeneous macroscopic system and spherical crystalline nanoparticles / I. I. Narkevich, E. V. Farafontova // Nanoscience and Technology: An International Journal. – 2019. – № 10 (4). – P. 365–376.

5. Решение модифицированного интегрального уравнения для потенциалов средних сил и расчет параметров фазовых переходов в гетерогенных системах, содержащих кристаллические наночастицы / И. И. Наркевич, Е. В. Фарафонтова, А. А. Кулеш [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 3, Физ.-мат. науки и информатика. – 2020. – № 2 (236). – С. 48–56.

6. Комплексный статистико-вариационный расчет термодинамических и структурных характеристик гетерогенной системы «кристаллическая наночастица – однородная газовая среда» / И. И. Наркевич, Е. В. Фарафонтова, А. А. Рогач [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 3, Физ.-мат. науки и информатика. – 2021. – № 2 (248). – С. 33–40.

Within the framework of a two-level statistical method an expression is obtained for grand thermodynamic potential as a functional of the field density. The presence of a statistical expression for grand potential as a functional of the density field made it possible to carry out its variation, thus calculate the amount of adsorbed substance on nanoparticles of different sizes and to follow the radial displacement of the fcc lattice sites near their boundaries.

Кулеш Алексей Александрович, студент 4-го курса, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь.

Рогач Алеся Александровна, студентка, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь, alesarogac10@gmail.com.

Язенок Валерия Андреевна, студентка, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь.

Научный руководитель – Фарафонтова Елена Валерьевна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь, farafontova@belstu.by.

УДК 543.42.062

Н. Н. КУРЬЯН, Н. И. СУШКОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РЫБЫ И ВОДОРОСЛЕЙ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА ВОДНОЙ ЭКОСИСТЕМЫ РЕКИ НЕМАН

Проведено исследование количественного элементного состава образцов тканей и органов леща обыкновенного, щуки обыкновенной, хвоща приречного и роголистника погружённого из различных точек отбора методом рентгенофлуоресцентного спектрального анализа. В результате исследований было установлено, что данные образцы различны по элементному химическому составу. В результате оценки количественного элементного состава почвы было показано, что в данных образцах наблюдается повышенное содержание тяжелых металлов (Cd, Cu, Ni, Zn, Pb и других).

Ряд химических элементов (т. н. биоэлементы) играет важную роль в жизни животных и растений и необходимы им для поддержания нормального роста и развития. Несмотря на то, что микроэлементы необходимы организмам в сравнительно небольших количествах, они активно участвуют во многих физиологических процессах. Недостаток таких элементов, как B, Zn, Cu, приводит к заболеваниям водных растений и меньшей устойчивости к различным стрессовым воздействиям. Анализ листвы живых растений используется для оценки обеспеченности агрокультур минеральным питанием и микроэлементами. Не меньшее значение имеет элементный анализ животных тканей. Например, соотношение Sr/Ca используется в палеоклиматологических исследованиях как показатель, отражающий температуру окружающий среды во время роста животного (например, кораллового полипа) [1]. Некоторые виды морского зоопланктона обнаруживают тенденцию к накоплению микроэлементов (Li, As, U) [2]. Механизм этого явления не вполне ясен и нуждается в исследовании, для которого необходим химический анализ биологического материала. Кроме того, определение тяжёлых металлов (TM) (Zn, Cu, Sr) является одной из актуальных задач экологического мониторинга. Известно, что ТМ, поступая в биосферу в результате деятельности человека, а также из природных источников, вызывают нарушения жизнедеятельности живых организмов. Накопление в пищевых цепях приводит к тому, что концентрации ТМ могут превышать порог токсичности. В связи с этим необходим контроль содержания ТМ в живых тканях – в частности, в водорослях [3] и рыбе [4].

Исходя из вышеизложенного, цель работы – исследование элементного состава тканей и органов рыб и растений реки Неман, в условиях различной антропогенной нагрузки, методами лазерно-эмиссионного спектрального анализа (LIBS), рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

Так же представляет особый интерес, достижение синергического эффекта (расширение круга определяемых элементов и улучшение метрологических характеристик) от сочетания методов лазерноискровой эмиссионной спектрометрии (ЛИЭС) и рентгенофлуорестентного спектрального анализа (РФА) при определении биоэлементов (Zn, Cu, Sr, Ca, B, As, Cl) в живых организмах водной экосистемы для целей экологического мониторинга.

Отбор биопроб рыб (щука, лещ) и водорослей (хвощ приречный, роголистник погруженный) производился по участку русла в среднем течении реки Неман (Мостовский и Гродненский районы Гродненской области). С каждой контрольной точки отбиралось образцы рыбы: щука обыкновенная (5 образцов весом ≈1,0 кг), лещ обыкновенный («подлещик») (5 образцов ≈1,0 кг) и образцы водорослей: хвощ приречной (1,5 кг) и роголистник погруженный (1,5 кг). При отборе проб речной рыбы допускалось различие в массе и длине не более чем 10 %. Отбор проб производился согласно методике MBU.MH 3272-2009 [5].

После отбора биопроб, производилось разделение рыбы на части. В качестве составных частей у леща были взяты: плавники, чешуя, печень, мышцы и кости. Полученные части рыб высушивались в лабораторной электропечи при температуре 100 °C до полного удаления влаги и жиров. Полученный материал измельчался до порошкообразного состояния и далее просеивался через сито с размером ячейки сетки 1 мм. Далее на лабораторных весах формировалась навеска массой ~50 мг и производилось прессование навески в таблетку диаметром 14 мм.

Для проведения предварительных экспериментов использовался твердотельный лазер Nd:YVO4 с диодной накачкой (DPSS) (ДТЛ-413, Лазер-Компакт, Россия, $\lambda = 527$ нм, $\tau = 30$ нс, 0,3 мДж, 200 Гц). С помощью быстрой ICCD-камеры (Наногейт-2В, Наноскан, Россия) были получены спектры как с короткими, так и с длинными стробами (задержка/строб 150/20 и 100/300 нс соответственно), соответственно безкалибровочный анализ (CF-LIBS) и анализ на основе калибровки. Каждый спектр представлял собой среднее значение сигналов примерно от 10 000 лазерных импульсов. Для калибровки использовали биологические стандартные образцы (CO): ЭК-1, ЛБ-1, Тр-1, БОк-2 (Россия), МАГАТЭ-336 и МАГАТЭ-407 (Австрия).

В результате были построены качественные калибровочные кривые для Ca II и Sr II (R > 0,999). Пределы количественного определения составили 0,05 % и 1,4 мг/кг соответственно. Для CF-LIBS температуру плазмы рассчитывали методом пар линий (Mg I 517,268 нм и Mg I 383,830 нм), концентрацию электронов оценивали по

штарковскому уширению линии Mg I 383,83 нм. Результаты анализа приведены в таблице 1, включая данные РФА для сравнения (последние получены на спектрометре CEP-01 Elvax с золотым анодом (ООО Элватех, Украина), в диапазоне 0–35 кэВ). LIBS обычно дает более высокие концентрации, чем РФС, вероятно, из-за эффектов матрицы в обоих методах, особенно в РФС, который страдает от низкой эффективности поглощения рентгеновских лучей легкими органическими матрицами.

Аналитические линии	Роголистник	Хвощ	Щука
Ca II 396.847, %	11.6±1.0	0.39±0.03	3.8±0.3
Ca K _α , %	2.27±0.05	1.29±0.03	0.48±0.02
Sr II 407.771, mg/kg	387±49	19.4±0.8	-
$\mathrm{Sr}\mathrm{K}_{\alpha},\mathrm{mg/kg}$	28.3±1.2	4.1±0.3	-
Sr II/Ca II (CF-LIBS)	$(1.9\pm0.3)\times10^{-4}$	-	-
$\mathrm{Sr} \mathrm{K}_{\alpha} / \mathrm{Ca} \mathrm{K}_{\alpha}$	$(1.25\pm0.8)\times10^{-5}$	$(3.2\pm0.3)\times10^{-4}$	-

Таблица 1	I – Результаты	анализа биолог	ических образцов	методами LIBS	(лазер DPSS) и РФА
						,

Проблемы с DPSS-лазером заключались в низкой эффективности абляции органического вещества, низкой температуре плазмы (5000 К – 6500 К) и плотности электронов (N_e $\leq 4,3 \times 1016$ см⁻³), что ограничивало аналитические возможности. Поэтому эксперименты были продолжены с использованием более мощного лазера (Nd:YAG LOTIS TII LS-134UTF с ламповой накачкой, Беларусь, $\lambda = 266$ нм, $\tau = 8$ нс, 21 мДж, 5 Гц). На рисунке 1 показаны результаты этих экспериментов LIBS в сравнении с данными РФС.



Рисунок 1 – а) спектр излучения природного образца (корни хвоща, задержка/строб 0,8/1,7 мкс); b) калибровочная кривая для Sr II 407,771 нм (логарифмическая шкала); c) сравнение результатов XRF и LIBS для Sr; d) сравнение результатов XRF и LIBS для Zn

Между результатами двух методов снова наблюдаются значительные расхождения, РФА всегда дает более низкие концентрации, чем LIBS. В принципе, расхождения можно свести к минимуму с помощью нормализации сигнала. Однако лучшим способом проверки точности будет использование эталонного метода с растворением образца, такого как ИСП-АЭС или ИСП-МС.

Результаты РФА различных частей гидробионтов, взятых в двух точках р. Неман, представлены на рисунке 2. В большинстве случаев городские пробы содержат больше тяжелых металлов, чем сельские. Самый низкий уровень тяжёлых металлов содержится в мышцах рыб, самый высокий – в рыбьей чешуе и плавниках, а также в корнях хвоща.



Рисунок 2 – Концентрации Cl, K, Zn, Sr в биообразцах по данным РФА (делённые на их соответствующие максимальные значения). Зелёные линии – город Гродно, синие линии – деревня Богатыревичи

Установлено, что кости, мышцы, печень, плавники, чешуя рыбы «Подлещик» и «Щука» содержат основные макроэлементы (Са, К, S, Cl, Zn) и микроэлементы (Sr, Fe, Mn, Sn, Br, Zr). Наибольшее количество макроэлементов наблюдается в образце № 1, а наименьшее – в образце № 2. Также в исследуемых образцах костей рыб были выявлены тяжелые металлы (Pb, Cd и Hg). Показано, что в мышцах образца № 1 содержится Pb в концентрациях $20,28\pm1,74$ мг/кг, а в остальных образцах Pb содержится в следовых количествах. В печени исследуемых рыб Hg и Pb содержится практически во всех исследуемых образцах в следовых количествах, кроме образца № 5, в котором концентрация Hg составляет $1,01\pm0,36$ мг/кг. Сd был достоверно обнаружен во всех исследуемых образцах печени, кроме образца № 1. Свинец был обнаружен во всех образцах плавников исследуемых рыб, кроме образца № 4, в котором данный элемент был обнаружен в следовых количествах. В чешуе рыбы чешуе исследуемых рыб наибольшая концентрация Са была обнаружена в образцах № 1, 4; S – в образцах № 2, а K – в образце № 1. Также были выявлены тяжелые металлы (Pb, Cd, Hg и Cr).

Список литературы

1. Palaeogeography, Palaeoclimatology / S. Marali [et al.] // Palaeoecology. - 2017. - Vol. 484. - P. 109-128.

2. Лобус, Н. В. Океанология / Н. В. Лобус. – 2016. – Т. 56, № 6. – С. 890–900.

- 3. Заводская лаборатория / А. В. Малков [и др.] // Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 12. С. 12–20.
- 4. Oehlenschläger / U. Celik // J. Food chemistry. 2004. Vol. 87. P. 343-347.

5. Определение массовой доли химических элементов в пробах животного и растительного происхождения рентгенофлуоресцентным методом на приборе CEP-01 : МВИ.МН 3272-2009. 10.04.2009 – Минск, 2009.

A study of the quantitative elemental composition of tissue and organ samples of common bream, common pike, river horsetail and hornwort immersed from various sampling points was carried out using X-ray fluorescence spectral analysis. As a result of the research, it was found that these samples are different in elemental chemical composition. As a result of the assessment of the quantitative elemental composition of the soil, it was shown that in these samples there is an increased content of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Zn, Pb, and others).

Курьян Николай Николаевич, старший преподаватель кафедры современных технологий программирования факультета математики и информатики, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, kurian90@mail.ru.

Сушков Николай Иванович, мастер по точным и специальным приборам высшей категории, МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Российская Федерация, nikolaisushkov@yandex.ru.

Научный руководитель – Ануфрик Славамир Степанович, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры теоретической физики и теплотехники физико-технического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, anufrick@grsu.by.

УДК 543.42.062

Н. Н. КУРЬЯН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ОБРАЗЦОВ РЫБЫ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Приведены результаты исследования количественного и качественного элементного химического состава мышечных тканей рыбы лещ, взятой из различных участков русла реки Неман, методом рентгенофлуоресцентного спектрального анализа (РФА). В исследуемых образцах рыбы определены концентрации основных макроэлементов (Ca, K, S, Cl, Zn), микроэлементов (Sr, Fe, Mn, Sn, Br, Zr) и тяжелых металлов (Pb, Cd, Hg и Cr).

Изучение особенностей распределения тяжелых металлов в органах и тканях рыб проводилось в разное время в странах СНГ и за рубежом. И. А. Глазуновой (Алтайский государственный университет) в 2002– 2005 годах отмечено превышение ПДК для пищевых продуктов для железа и кадмия в органах и тканях промысловых видов рыб в верховьях р. Обь, было показано наличие свинца и кадмия в органах и тканях русского осетра р. Волга. Большие концентрации металлов были отмечены в органах, которые обладают активным метаболизмом, такие как печень, почки, селезёнка [1; 2].

Учеными было установлено, что рыба богата биологически активными веществами, способна накапливать макро- микроэлементы и быть природными антиоксидантами [3]. Микроэлементы оказывают влияние на самые разнообразные физиологические функции организма, начиная с внутриклеточного обмена и кончая размножением. Способность рыбы накапливать макро-, микроэлементы, а также образовывать биологически активные вещества представляет собой перспективные возможности диагностики водной среды. Следует так же учесть, что животные содержат больше микроэлементов, чем растения [4]. Информация о содержании микро- и макроэлементов в рыбе может быть использована для выявления биохимической картины водного объекта, оценки его экологического состояния [5].

Как показывает анализ литературных источников, проблема наличия биоэлементов в представителях ихтиофауны и высших водных растений недостаточно изучена и требует детального изучения с привлечением специалистов в различных областях знаний и современных методов исследования.

В дальнейшем, представляет особый интерес, достижение синергического эффекта (расширение круга определяемых элементов и улучшение метрологических характеристик) от сочетания методов лазерноискровой эмиссионной спектрометрии (ЛИЭС) и рентгенофлуорестентного спектрального анализа (РФА) при определении биоэлементов (Zn, Cu, Sr, Ca, B, As, Cl) в живых организмах водной экосистемы для целей экологического мониторинга.

Исходя из вышеизложенного, цель работы – исследование элементного состава мышечной ткани рыб и растений реки Неман, в условиях различной антропогенной нагрузки, методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

Отбор биопроб рыбы (лещ) производился по участку русла в среднем течении реки Неман (Мостовский и Гродненский районы Гродненской области). Исследуемый участок ~ 65 км. С каждой контрольной точки отбиралось образцы рыбы – лещ обыкновенный («подлещик») (5 образцов ≈1,0 кг). При отборе проб речной рыбы допускалось различие в массе и длине не более чем 10 %.

Отбор проб производился согласно методике МВИ.МН 3272-2009 [6]. Отбор проб и формирование средних проб в соответствии со следующими техническими нормативными и правовыми актами:

• отбор проб образцов водных растений в соответствии с методическими рекомендациями [7];

отбор проб образцов растительного и животного происхождения в соответствии с [8].

Следует отметить, что методы отбора проб, масса и количество пробы будут отличаться для каждого вида исследуемого материала.

После отбора биопроб, производилось разделение рыбы на части. В качестве составных частей у леща были взяты: плавники, чешуя, печень, мышцы и кости. Полученные части рыб высушивались в лабораторной электропечи при температуре 100 °C до полного удаления влаги и жиров. Полученный материал измельчался до порошкообразного состояния и далее просеивался через сито с размером ячейки сетки 1 мм. Далее на лабораторных весах формировалась навеска массой ~50 мг и производилось прессование навески в таблетку диаметром 14 мм.

В дальнейшем исследования проводились методом рентгенофлуоресцентного спектрального анализа (РФА), в частности прибор – рентгенофлуоресцентные анализатор СЕР-01 (производство Elvatech, Украина) [8]. Продолжительность анализа одного образца в соответствии с утвержденной методикой МВИ.МН.3272-2009 [6] «Определение массовой доли химических элементов в пробах животного и растительного происхождения рентгенофлуоресцентным методом на приборе CEP-01» составляет 30 минут. Полученные данные обрабатывались программами МК_RE_06, МО Ехсеl и методами вариационной статистики.

Результаты исследования количественного элементного состава мышечной ткани леща представлены в таблице 1.

										мг/кг
ент	Образе	ц№ 1	Образо	ец № 2	Образо	ец № 3	Образе	ец № 4	Образе	ец № 5
Химический элем	Концентрация	Средняя статистическая погрешность, ±								
K	6182,09	159,75	3724,32	135,72	7223,97	187,61	6812,99	182,91	4419,44	121,42
S	3331,91	478,16	3648,22	547,92	4185,46	582,29	3895,31	564,20	3159,58	418,90
Ca	2444,60	86,40	1366,80	70,72	926,39	57,79	3078,56	105,75	676,83	40,86
Cl	1629,80	190,75	723,95	139,04	1236,55	180,58	1135,53	173,62	940,65	130,31
Zn	36,09	1,98	37,12	2,20	43,65	2,37	74,32	3,10	58,44	2,27
Fe	20,82	1,88	32,04	2,55	6,07	1,10	20,44	2,03	33,50	2,15
Pb	20,28	1,74	0,93	0,41	0,57	0,32	0,29	0,23	0,59	0,27
Sn	19,41	3,52	20,85	4,00	24,14	4,27	23,09	4,19	1,07	0,21
U	5,75	0,85	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Br	5,67	0,56	0,97	0,25	0,55	0,19	0,80	0,23	0,33	0,12
Cu	4,49	0,96	4,53	1,05	3,62	0,94	5,62	1,17	4,01	0,81
Sr	3,38	0,34	1,52	0,25	1,21	0,22	2,14	0,29	1,01	0,17
Rb	3,38	0,37	0,25	0,11	1,72	0,29	1,55	0,27	0,67	0,15
Mn	2,72	0,91	1,22	0,67	1,20	0,66	2,02	0,86	1,65	0,64
Ni	0,60	0,41	0,00	0,00	0,36	0,34	1,85	0,77	0,24	0,23
Hg	0,44	0,24	0,52	0,29	2,15	0,59	0,26	0,21	0,35	0,20
Cr	0,43	0,41	0,52	0,49	1,55	0,86	0,00	0,00	0,00	0,00
Zr	0,36	0,11	0,05	0,05	0,00	0,00	0,76	0,18	0,74	0,14
Co	0,32	0,22	0,39	0,26	0,76	0,36	0,00	0,00	0,65	0,27
Mo	0,28	0,14	1,01	0,29	2,27	0,43	0,33	0,16	2,00	0,33
Cd	0,28	0,08	1,07	0,16	0,62	0,12	0,66	0,13	0,70	0,11
Se	0,19	0,04	0,25	0,05	0,11	0,03	0,06	0,02	0,01	0,01
Sb	0,12	0,06	0,61	0,14	0,80	0,16	0,90	0,17	0,69	0,12
Ag	0,00	0,00	0,00	0,00	0,92	0,26	1,03	0,27	1,44	0,27

Таблица 1 – Количественное содержание химических элементов в мышцах рыбы «Подлещик»

В результате сравнительного анализа макро- и микроэлементного состава образцов мышц рыбы лещ было установлено, что в мышцах образца № 1 содержится Pb в концентрациях $20,28\pm1,74$ мг/кг, а в остальных образцах в следовых количествах содержится Pb. Достоверно выявлены концентрации Cd во всех исследуемых образцах. Наибольшая концентрация Cd была обнаружена в образце № 2, а наименьшая – в образце № 3. Ртуть содержится практически во всех исследуемых образцах в следовых количествах, кроме образца № 3, где концентрация Hg составляет $2,15\pm0,59$ мг/кг. Также были выявлены основные макроэлементы (Ca, K, S, Cl, Zn) и микроэлементы (Sr, Fe, Mn, Sn, Br, Zr). Никель и хром во всех исследуемых образцах была обнаружен в следовых количествах. Следует отметить, что в образцах № 3, 4 и 5 достоверно выявлены концентрации Ag.

Установлено, что в мышцах рыбы лещ содержатся основные макроэлементы (Ca, K, S, Cl, Zn) и микроэлементы (Sr, Fe, Mn, Sn, Br, Zr). Наибольшее количество макроэлементов наблюдается в образце № 1, а наименьшее – в образце № 2. Показано, что в мышцах образца № 1 содержится Рb в концентрациях 20,28±1,74 мг/кг, а в остальных образцах Pb содержится в следовых количествах. Также были выявлены тяжелые металлы (Pb, Cd, Hg и Cr).

Список литературы

1. Отт, Е. А. Содержание питательных веществ в рационах для лошадей / Е. А. Отт. – Дивово : ВНИИК, П-323, 1980. – 11 с.

2. Rudic, V. Aspecte teoretice si applicate ale sintezei orientate a ficobiliproteinelor si iipidelor de catre cianobacterii si microalge / V. Rudic, A. Cojocari, L. Cepoi, V. Bulimaga, L. Rudi, V. Miscu // Analele Stiintifice a Universitatii de Stat din Moldova, Chiinau. – 2002. – P. 168–172.

3. Власюк, П. А. Участие микроэлементов в обмене веществ растений / П. А. Власюк, В. А. Жидков, В. И. Ивченко, 3. М. Климовицкая, М. Ф. Охрименко, Э. В. Руданова, Т. Н. Сидоршина // Биологическая роль микроэлементов. – М. : Наука, 1983. – 87 с.

4. Жильцова, Ю. В. Перспективы использования высших водных, прибрежно-водных и околоводных растений в качестве источника эссенциальных элементов / Ю. В. Жильцова, Л. П. Лосева, С. С. Позняк, Б. П. Власов // Здоровье и окружающая среда : сб. – Минск, 2008. – № 11. – С. 87–90.

5. Савенок Е. И. Оценка содержания тяжелых металлов в биотических компонентах речных экосистем (на примере рек Свислочи и Вилии) / Е. И. Савенок, Б. В. Фащевский, Л. П. Лосева // Сахаровские чтения 2008 г.: экологические проблемы XXI века : материалы 8-й междунар. науч. конф., Минск / под ред. С. П. Кундаса, С. Б. Мельнова, С. С. Позняка. – Минск : МГЭУ им. А. Д. Сахарова, 2008. – С. 285–286.

6. Определение массовой доли химических элементов в пробах животного и растительного происхождения рентгенофлуоресцентным методом на приборе CEP-01: MBИ.MH 3272-2009. 10.04.2009. – Минск, 2009.

7. Власов, Б. П. Использование высших водных растений для оценки и контроля за состоянием водной среды: Метод. рекомендации / Б. П. Власов, Г. С. Гигевич. – Минск : БГУ, 2002. – 84 с.

8. Унифицированные правила отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов от 21.08.1979, № 2051-79.

The results of a study of the quantitative and qualitative elemental chemical composition of the muscle tissues of the fish «Bream», taken from various parts of the Neman river bed, by X-ray fluorescence spectral analysis (XRF) are presented. In the studied fish samples, the concentrations of the main macroelements (Ca, K, S, Cl, Zn), microelements (Sr, Fe, Mn, Sn, Br, Zr) and heavy metals (Pb, Cd, Hg and Cr) were determined.

Курьян Николай Николаевич, старший преподаватель кафедры современных технологий программирования факультета математики и информатики, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, kurian90@mail.ru.

Научный руководитель – Ануфрик Славамир Степанович, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры теоретической физики и теплотехники физико-технического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, anufrick@grsu.by.

УДК 621.373:533.9

Н. Н. КУРЬЯН, С. Н. АНУЧИН, М. С. ЛЕЩИК

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОЙ МОДИФИКАЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

Исследовано неразрушающее воздействие лазерного излучения с плотностью потока (10⁴–10⁶) Вт/см² на образцы редкоземелных металлов (La, Nd, Pr, Y) в воздушной среде. Методом атомно-силовой микроскопии изучены размерные параметры наночастиц и микроморфология осажденных покрытий РЗМ. Показано, что осажденные наноструктуры исследуемых металлов имеют различную морфологию, отличаются формой и размерными параметрами наночастиц.

В настоящее время наноструктурированные материалы широко используются в различных отраслях промышленности, оптоэлектронике, нанофотонике, машиностроении, а также для получения новых композитных сред с улучшенными эксплуатационными свойствами. Наличие наночастиц в материалах изменяет их физико-химические свойства («оптическую» прозрачность, механическую твердость, термостойкость, электрическую прочность и оптическую стойкость, а также химическую устойчивость).

Среди различных методов получения наночастиц особо следует выделить метод лазерной абляции, который весьма привлекателен тем, что позволяет без использования каких-либо прекурсоров, получать «чистые» наноразмерные продукты практически из любых материалов [1]. При этом большое внимание исследователей уделяется лазерной абляции «благородных» металлов [2]. Ряд публикаций касается абляции меди, свинца, титана и других металлов [3], а также композитных материалов [4]. В зависимости от среды, в которой происходит процесс абляции, возможно образование наночастиц, по составу идентичных материалу мишени, или получение их оксидов, карбидов, гидроксидов.

В работах [4; 5] получены наночастицы благородных металлов при лазерной абляции в жидкости с использованием лазера на парах меди и Nd:YAG лазера соответственно. Экспериментально показано [6], что поверхность медных частиц, полученных при лазерной абляции в воде, быстро окисляется или взаимодействует с водой с образованием гидроксида из-за высокой химической активности меди. Авторами [7; 8] изучено влияние фокусировки и энергии в импульсе на процесс лазерной абляции. Предположено, что лазерное излучение частично поглощается самими наночастицами, что сказывается на размерах получаемых наночастиц. В работе [8], изучен механизм формирования наночастиц Аи и Ад в водном коллоидном растворе
додецилсульфата натрия в зависимости от плотности энергии, размера лазерного пятна и частоты лазерных импульсов. Показано, что при фиксированной плотности энергии излучения и уменьшении частоты лазерных импульсов увеличивается вынос вещества в окружающую жидкость и, соответственно, увеличивается глубина кратера.

Анализ литературных и интернет-источников показывает, что, несмотря на множество работ, механизм формирования наночастиц редкоземельных металлов изучен не в полной мере. Отсутствуют результаты исследования воздействия лазерного излучения умеренной интенсивности на концентрацию, размеры и форму образующихся наночастиц.

Цель исследований – изучение особенностей структурной модификации редкоземельных металлов лазерными импульсами наносекундной длительности в воздушой среде.

Объектами исследования являлись образцы редкоземельных металлов (La, Nd, Pr, Y). Степень чистоты металлов исследовалась на спектрометре энергий рентгеновского излучения CEP-01 «ElvaX», согласно методике MBИ.MH 4092-2011 (таблица 1).

La			Nd			Pr			Y		
Ат. номер	Элемент	Концентрация, %									
57	La	99.998	60	Nd	100.0	59	Pr	100.0	34	Se	0.073
40	Zr	0.506							39	Y	97.006
								40	Zr	2.921	

Таблица 1 – Концентрация и элементный состав примесей в образцах редкоземельных металлов

Как видно из таблицы 1, химическая чистота исследуемых РЗМ предельно высокая, наблюдаются незначительные примеси циркония для La и Y и селена – для Y.

Облучение поверхности исследуемых образцов РЗМ проводилось на экспериментальной установке, описанной в работе [2].

Исследования морфологии поверхности и размерных параметров наночастиц редкоземельных металлов проводились на атомно-силовом микроскопе NT-206. АСМ-изображение подложки с осажденными наночастицами лантана, неодима, празеодима, иттрия, полученными в воздушной среде, представлены на рисунке 1.

Анализ АСМ-изображения, представленного на рисунке 1*a* позволяет выявить обособленные некрупные частицы (50–150) нм и конгломераты более крупных частиц с размерностью до 500 нм. Форма поверхности полученных частиц близка к сферической.

АСМ-изображение подложки с осажденными наночастицами неодима, приведенными на рисунке 16, представлено конгломератами частиц различных размеров. Присутствуют незначительные срывы, однако форма значительного количества частиц явно близко к правильной сферической. Размер основной массы наночастиц составляет ~(49–75) нм.

Морфология покрытия (рисунок 1*в*) достаточно равномерная и образована наночастицами размерами 60-110 нм и формой, близкой к сферической. Имеется незначительное количество частиц размерностью ~150 нм. Наблюдаются также крупные наноструктуры овальной формы размерами ~1×1 мкм, расположенными вдоль одной оси координат, которые образованы из более мелких наночастиц.

Анализ АСМ-изображения наночастиц иттрия (рисунок 1г) показывает, что морфология покрытия представлена как сравнительно мелкими, 13–20 нм, сферическими (овальными) наночастицами, так и достаточно крупными (высотой ~300 нм и ~1 мкм по основанию) наноструктурами пирамидальной формы, собранными в цепочки.

Далее проведено исследование поверхности аблированного РЗМ неодима с помощью оптического микроскопа с системой цифровой регистрации при ×2,5 и ×10 кратном увеличении. Микроскоп фокусировался на поверхности образца.

На рисунке 2 представлены микрофотографии образца неодима в необлучённой зоне (a), зоне лазерного воздействия при ×2,5 (б) и при ×10 (в) кратном увеличении.

76 ФКС XXXI: материалы конференции. – Гродно: ГрГУ, 2023



Рисунок 1 – АСМ-изображения осаждённых наночастиц лантана (а), неодима (б), празеодима (в) и иттрия (г)



Рисунок 2 – Микрофотографии поверхности образца неодима: а – до лазерного воздействия, б – зона термического лазерного воздействия (×2,5 увеличение), в – зона лазерного воздействия (×10 увеличение)

Как видно из рисунка 2*a* до лазерного воздействия видна остаточная шероховатость после полировки поверхности. На рисунке 2*б* представлена зона термического воздействия лазерного пучка, где наблюдается значительное сглаживание микрорельефа поверхности без образования кратера. При большем увеличении (рисунок 2*в*) характер микрорельефа не изменяется, но становятся различимы единичные глубокие царапины, оставшиеся после полировки.

Таким образом, в результате лазерной абляции P3M (La, Nd, Pr и Y) получены наноразмерные покрытия. Показано, что при абляции P3M на диэлектрическом покрытии наблюдаются преимущественно два типоразмера осаждённых наночастиц: мелких H4 составляет ~50 нм>, и более крупных наноструктур >1 мкм. Конгломераты наночастиц имеют размеры около (0,7–1,2) мкм в высоту и (1,5–2) мкм в ширину, образуя ещё более крупные кристаллиты. Установлено, что наночастицы Nd и Y образуют наноструктуры, размер которых варьируется от 36 нм до 81 нм, и от 21 нм до 51 нм соответственно. Следует отметить, что наночастицы La не образуют конгломераты, и их размерность изменяется от 13 нм до 21 нм.

Список литературы

1. Макаров, Г. Н. Применение лазеров в нанотехнологии: получение наночастиц и наноструктур методами лазерной абляции и лазерной нанолитографии / Г. Н. Макаров // Успехи физических наук. – 2013. – Т. 183, № 7. – С. 673–718.

2. Ануфрик, С. С. Морфология поверхностных наноструктур цветных металлов, осажденных из растворов аблированных наночастиц / С. С. Ануфрик, С. Н. Анучин, И. Г. Сергиенко // Весн. Гродзен. дзярж. ун-та імя Янкі Купалы. Сер. 6. Тэхніка. – 2021. – Т. 11, № 1. – С. 59–65.

3. Влияние физико-химических свойств жидкости на процессы лазерной абляции и фрагментации наночастиц Au в изолированном объеме / С. В. Казакевич [и др.] // Изв. Самар. науч. центра Рос. акад. наук. – 2012. – Т. 14, № 4. – С. 64–69.

4. Ануфрик, С. С. Исследование морфологии поверхности, спектральных и размерных характеристик наночастиц цветных металлов / С. С. Ануфрик, С. Н. Анучин // Оптика и спектроскопия конденсированных сред : материалы XXVII междунар. науч. конф., Краснодар, 27 сент. – 2 окт. 2021 г. / Кубан. гос. ун-т ; под науч. ред. В. А. Исаева, С. А. Аванесова, А. В. Лебедева. – Краснодар : Кубанский гос. ун-т, 2021. – С. 126–134.

5. Formation and Size Control of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution / F. Mafune [et al.] // J. Phys.Chem. B. – 2000. – Vol. 104, № 39. – P. 9111–9117.

6. Nedersen, J. Laser Ablation of Metals: A New Method for Preparing SERS Active Colloids / J. Nedersen, G. Chumanov, T. M. Cotton // Appl. Spectrosc. – 1993. – Vol. 47, № 12. – P. 1959–1964.

7. Preparation of metal colloids by a laser ablation technique in solution: influence of laser wavelength on the ablation efficiency / T. Tsuji [et al.] // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. -2001. - Vol. 145, No 3. - P. 201-207.

8. Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment / A. V. Simakin [et al.] // Applied Physics. – 2004. – Vol. 79, № 1. – P. 1127–1132.

The nondestructive effect of laser radiation with a flux density of (10^4-10^6) W/cm² on samples of rare-earth metals (La, Nd, Pr, Y) in air has been studied. The dimensional parameters of nanoparticles and the micromorphology of deposited REM coatings were studied by atomic force microscopy. It is shown that the deposited nanostructures of the studied metals have different morphology, differ in the shape and size parameters of nanoparticles.

Курьян Николай Николаевич, старший преподаватель кафедры современных технологий программирования факультета математики и информатики, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, kurian90@mail.ru.

Анучин Сергей Николаевич, заведующий лабораторией кафедры теоретической физики и теплотехники физикотехнического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, anuchin_sn@grsu.by.

Лещик Михаил Сергеевич, студент 2-го курса кафедры машиноведения и технической эксплуатации автомобилей факультета инновационных технологий машиностроения, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, 375336224943grodno@gmail.com.

Научный руководитель – Ануфрик Славамир Степанович, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры теоретической физики и теплотехники физико-технического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, anufrick@grsu.by.

УДК 535.37+535.34

Н. В. ЛАБОДА

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДОТРИКАРБОЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ С ТРЕГАЛОЗОЙ

Приведены результаты исследования фотофизических свойств индотрикарбоцианинового красителя, содержащего в структуре трегалозу в различных растворителях. По сравнению с этанолом в водной среде полосы поглощения и флуоресценции красителя испытывают сдвиг в коротковолновую область на 20 нм. Наличие таких заместителей остановило способность к организации наноструктурированных Н*- и J-агрегатов в водной среде в отличие от исходного красителя без трегалозы. При этом наблюдается образование неструктурированных агрегатов. Способностью к флуоресценции обладают только неагрегировавшие молекулы исследованного красителя, что подтверждается формой спектра возбуждения его флуоресценции и кинетикой затухания флуоресценции.

Появление и распространение устойчивых к антибиотикам болезнетворных бактерий является серьезной проблемой в сфере здравоохранения. Это приводит к трудностям в лечении ранее легко излечимых болезней. Mycobacterium tuberculosis является болезнетворной бактерией, вызывающей туберкулез. Согласно ВОЗ, он является одной из десяти ведущих причин смерти в мире и успех в лечении пациентов больных туберкулезом с множественной лекарственной устойчивостью достигается только в 57 % случаев. Одним из перспективных методов борьбы с бактериальными инфекциями устойчивыми к антибиотикам является антибактериальная фотодинамическая терапия. Суть её заключается в применении фотосенсибилизаторов способных накапливаться в патогенных бактериях и после облучения конкретной длиной волны деактивировать их путем выработки активных радикалов. Перспективными фотосенсибилизаторами являются полиметиновые красители, максимум поглощения которых приходится на область терапевтического окна биологических тканей, что потенциально позволяет проводить лечение на большей глубине. Имеется статьи, в которых сообщают об использовании трегалозы и её производных, модифицированных флуоресцентными зондами, для мечения и изучения внутренних процессов микобактерий [1-3]. Поэтому возможно использование трегалозы для улучшения накопления и фотодеактивации фотосенсибилизатором микобактерий [4]. В данной работе приведены результаты исследования фотофизические свойства индотрикарбоцианинового красителя модифицированного трегалозой в различных растворителях.

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства симметричного трикарбоцианинового красителя с двумя молекулами трегалозы на концевых группах в водной среде (дистиллированная вода, фосфатно-солевой буфер (ФСБ)) и этаноле. В спектре поглощения этанолового раствора красителя с трегалозой максимум основной полосы поглощения, соответствующей переходу из S_0 в S_1 состояния, находится при 726 нм, полуширина полосы составляет 56 нм. Кроме основной полосы поглощения в коротковолновой области спектра имеются две более слабые полосы при 364 и 437 нм. Эти полосы соответствуют переходу молекул в высокие электронно-возбужденные состояния. Еще один небольшой максимум находится на 653 нм. Этот пик, в отличии от предыдущих, отсутствует в спектре поглощения раствора исходного красителя без трегалозы. Скорее всего эта полоса соответствует агрегатам молекул красителя.

Максимум в спектре флуоресценции приходится на 752 нм, полуширина составляет 48 нм. Форма спектра не зависит от длины волны возбуждения. Степень поляризации излучения в пределах полосы испускания постоянна и составляет 30 ± 2 %. Кинетика затухания флуоресценции хорошо аппроксимируется одной экспонентой. Время затухания составляет 1,1±0,1 нс. Спектр возбуждения флуоресценции не повторяет форму спектра поглощения. Он имеет максимум при 728 нм, но в области 653 нм интенсивность намного слабее, пик отсутствует. Форма спектра возбуждения флуоресценции не зависит от длины волны регистрации. Из этого следует, что в этаноловом растворе полиметинового красителя имеется только один испускающий центр.

В водных растворах полиметинового красителя с трегалозой проявляются полосы аналогичные полосам в этаноле, но сдвинутые относительно их в коротковолновую область. Основная полоса поглощения при концентрации красителя в растворе 2 мкМ сливается с полосой, соответствующей агрегатам, образуя широкую полосу с двумя пиками. Пик мономеров находится на 708 нм, пик агрегатов – при 657 нм, полуширина полосы составляет 117 нм (рисунок 1). Коротковолновые пики находятся при 357 и 438 нм. При увеличении концентрации красителя форма спектра меняется, оптическая плотность пика агрегатов возрастает относительно пика мономеров, и его максимум сдвигается в коротковолновую область. В спектрах поглощения красителя без трегалозы в дистиллированной воде проявляется полоса при 513 нм, соответствующая H*-агрегатам, основная полоса при этом находится на 705 нм [5]. В спектре красителя с трегалозой данная полоса отсутствует. Также в растворе ФСБ исходный краситель может проявлять способность к образованию J-агрегатов, которые проявляются в спектре поглощения пиком при 777 нм [6]. В ФСБ растворах красителя с трегалозой таких пиков не наблюдалось. Это может говорить о том, что модификация полиметинового красителя трегалозой препятствует образованию им сложно-структурированных H*- и J-агрегатов.



 нормированный спектр поглощения, 2 – нормированный спектр возбуждения флуоресценции, 3 – нормированный спектр флуоресценции

Рисунок 1 – Индотрикарбоцианиновый краситель с трегалозой в дистиллированной воде

Форма спектра флуоресценции также не зависит от длины волны возбуждения. Максимум полосы испускания приходится на 737 нм. Кинетика затухания флуоресценции хорошо аппроксимируется одной экспонентой. Время затухания составляет 0,4±0,1 нс. Спектр возбуждения флуоресценции имеет максимум при 710 нм. Он не повторяет форму спектра поглощения, имея значительно меньшую интенсивность в области 657 нм. Это согласуются с тем, что флуоресцируют только не агрегировавшие молекулы.

После модификации красителя трегалозой утеряна способность самоорганизованного образования H*- и J-агрегатов, но не перестал агрегировать вовсе. Основная полоса поглощения, как и полоса испускания, располагается в терапевтическом окне биотканей. Способность к флуоресценции проявляют только мономеры молекул красителя. Сдвиг между полосами красителя в водной среде и этаноле составляет около 20 нм.

Список литературы

1. A fluorogenic trehalose probe for tracking phagocytosed mycobacterium tuberculosis / T. Dai [et al.] // Journal of the American chemical society. – 2020. – Vol. 142, № 36. – P. 15259–15264.

2. Kamariza, M. Imaging mycobacterial thehalose glycolipids / M. Kamariza, P. Shieh, C. R. Bertozzi // Methods in enzymology. - 2018. - Vol. 598. - P. 355-369.

3. Photoactivatable glycolipid probes for identifying mycolate– protein interactions in live mycobacteria / H. W. Kavunja [et al.] // Journal of the American chemical society. – 2020. – Vol. 142, № 17. – P. 7725–7731.

4. Trehalose conjugation enhances toxicity of photosensitizers against mycobacteria / A. K. Dutta [et al.] // ACS Cent. Sci. – 2019. – Vol. 5, № 4. – P. 644–650.

5. Белько, Н. В. Спектральные и фотоэлектрохимические свойства наноструктурированных агрегатов индотрикарбоцианинового красителя / Н. В. Белько, М. П. Самцов, А. М. Мальтанова, С. К. Позняк // Взаимодействие излучений с твердым телом : материалы 13-й междунар. конф., Минск, 30 сент. – 3 окт. 2019 г. / М-во образования Респ. Беларусь ; БГУ ; НАН Беларуси ; БРФФИ ; редкол.: В. В. Углов [и др.]. – Минск : БГУ, 2019. – С. 356–358.

6. Белько, Н. В. Управление Н*- и Ј-агрегацией индотрикарбоцианинового красителя в водных растворах неорганических солей / Н. В. Белько, М. П. Самцов, А. П. Луговский // Журн. Бел. гос. ун-та. Физика. – 2020. – № 2. – С. 19–27.

In this work, we studied the photophysical properties of an indotricarbocyanine dye with trehalose in various solvents. Compared to ethanol in an aqueous medium, the dye bands experience a short-wavelength shift of about 20 nm. Modification of the dye with trehalose slightly affected the spectral and luminescent properties of the dye, but it led to the inability to form complexly structured H*- and J-aggregates characteristic of the original dye without trehalose in an aqueous medium. However, it can still form unstructured aggregates. Only non-aggregated molecules are capable of fluorescence, which is confirmed by the shape of the fluorescence excitation spectrum, polarization, and fluorescence decay kinetics.

Лабода Николай Вадимович, студент 5-го курса, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, nikolaj.laboda000@gmail.com.

Научный руководитель – *Самцов Михаил Петрович*, доктор физико-математических наук, доцент, НИИПФП им. А. Н. Севенко БГУ, Минск, Республика Беларусь, samtsov@bsu.by.

УДК 621.373.826:533.9

А. А. ЛИСКОВИЧ

ФОРМИРОВАНИЕ ЛАЗЕРНО-ЭМИССИОННОЙ ПЛАЗМЫ СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

Показаны влияния и зависимости интервала времени задержки между первым и вторым импульсами сдвоенного лазерного излучения на видимые характеристики лазерно-эмиссионной плазмы. Видимые характеристики принимают почти удвоенные значения при воздействии второго импульса в ещё существующую плазму, сформированную первым импульсом в точку фокусировки, где в зависимости от мощности, интенсивности и температуры лазерных импульсов и временной задержки между ними можно получать заданные значения характеристик лазерно-эмиссионной плазмы.

Важнейшим применением взаимодействия импульсного лазерного излучения с веществом является лазерно-эмиссионный спектральный анализ вещества. Определение элементного состава вещества является одними из важнейших составляющих современной науки, техники, промышленности. Основными достоинствами лазерно-эмиссионного спектрального анализа являются экспрессность, низкие пределы обнаружения, возможность определения нескольких элементов в одной пробе и т. д. [1–2]. При высокой мощности лазерного излучения на поверхности облучаемой мишени возникает эрозионный плазменный факел. Методы исследования состава вещества, основанные на спектроскопии эрозионной плазмы, составляют основу лазерно-эмиссионного спектрального анализа (LIBS) [1–4]. Эти методы базируются на способе получения высокотемпературной плазмы при помощи воздействия импульсного лазерного излучения высокой плотности.

На начальном этапе развития лазерно-эмиссионного спектрального анализа превращение вещества в плазму осуществлялось одиночными лазерными импульсами. Однако стабильность спектроскопических

характеристик лазерной плазмы была низкой, предел обнаружения химических элементов был не высоким. Стабильность характеристик лазерной плазмы повышалась различными способами. Также применялись дополнительные источники возбуждения лазерно-эмиссионной плазмы, однако это приводило к усложнению технологии спектрального анализа.

Возможности лазерно-эмиссионного спектрального анализа существенно расширились с использованием двухимпульсного возбуждения, при котором наблюдается резкое увеличение интенсивности спектральных линий химических элементов [5–6]. Апробация методов исследования высокотемпературной плазмы, созданной сдвоенными лазерными импульсами, показала высокую перспективность практического ее применения [7–8]. Излучение эрозионной плазмы состоит из непрерывного, и линейчатого спектра. Последний как раз и используется для определения элементного состава вещества [9–10]. Двухимпульсные методы создания лазерно-эмиссионной плазмы используют изменяемую величину задержки между первым и вторым лазерным импульсом.

Схема воздействия на поверхность твердофазного объекта приведена на рисунке 1. Импульсное лазерное излучение 2, проходящее через фокусирующую линзу l, фокусируется на твердофазной мишени 3. Пятно фокусировки имеет площадь ~ 10^{-3} см⁻² 4. Результатом воздействия этого сфокусированного лазерного излучения является образование эрозионного кратера 5, из которого выбрасывается вещество – пароплазменное облако 7 высокой плотности. Пароплазменное облако характеризуется высокой температурой до 10^5 К и высоким давлением до 10^3 атмосфер. Конкретные параметры определяются энергией и длительностью лазерного импульса. Вследствие адиабатического расширения температура и давление в пароплазменном облаке резко падают и начинаются процессы рекомбинации. Образуется излучающая область с рекомбинирующей плазмой 8. Далее за областью светящейся плазмы скапливаются вытесненные из светящейся плазмы положительные ионы 9. За ней находиться область нулевого потенциала 10, которая является границей двух областей между положительными ионами 10 и электронным фронтом 11.

Время жизни плазменного пароплазменного облака от начала облучения до начала рекомбинации плазмы, составляет единицы микросекунды. Непрорекомбинировавшие положительные ионы и электроны рассортировываются в свои отдельные области с образованием границы нулевого потенциала между ними. В процессе формирования плазменного факела в указанный фрагмент времени изменяются как границы указанных областей (рисунок 1), так и параметры, характеризующие саму плазму в этих областях. К таким параметрам относятся температура, плотность, энергия частицы и др. Кроме этого при определенных настройках лазерной установки, можно добиться максимального размера плазменного факела с облучаемой поверхности на порядок превышающего диаметр пятна фокусировки лазерного излучения. Помимо этого, в результате образования плазменного факела образуются капельные массы вещества, выносимые с поверхности в окружающую среду, т. е. происходит абляция вещества с облучаемой поверхности.



Рисунок 1 – Образование и развитие плазменного факела при взаимодействии лазерного излучения с веществом

Абляция вещества происходит при нагревании облучаемой поверхности до температуры свыше $T > 10^4$ К. В месте фокусировки лазерного излучения, а именно в области плотной непрозрачной плазмы 2 плотность самой плазмы будет составлять свыше $p > 10^3$ атм. Образовавшаяся плазма высокой температуры и высокой плотности почти моментально будет разлетаться в окружающую среду, при чём, свойства этой среды почти никак не влияют на саму плазму, во всяком случае, во времени жизни плазменного факела.

Имея возможность изменять задержку между лазерными импульсами, можно получить большое количество различных комбинаций настроек как самой лазерной установки, так и лазерного излучения вместе с

облучаемой поверхностью испытуемого образца. Это позволяет, зная начальные параметры лазера и возможные предельные значения, полученные в результате первого импульса, задавать с достаточно высокой точностью нужный нам интервал времени появления второго импульса. После чего, второй импульс будет воздействовать уже «горячую» область поверхности и ещё существующий плазменный факел с конкретными параметрическими характеристиками в конкретный момент времени.



Рисунок 2 – Интервал времени между двумя лазерными импульсами

Стоит отметить, что выбирая промежуток времени для лазерных импульсов, мы также определяем параметры образованного плазменного факела, на которые мы будем тем или иным способом воздействовать вторым лазерным импульсом. При воздействии второго импульса на существующий плазменный факел, мы так же воздействуем на саму область поверхности сфокусированного лазерного излучения, которая тоже будет изменяться под действием второго лазерного импульса внутри существующего плазменного факела.

Первое что можно отметить, это увеличение температуры облучаемой области поверхности в месте, где образуется плазменный факел. С увеличением температуры, следовательно, будет увеличена плотность нагреваемой области (плазмы). А с ростом температуры и плотности облучаемой поверхности растёт и количество выносимого материала с этой поверхности.

Второе что мы можем визуально наблюдать при взаимодействии второго лазерного импульса, это относительный рост существующего плазменного факела по сравнению с плазменным факелом от первого лазерного импульса. Ростом этого плазменного факела также можно управлять, задавая мощности для лазерных импульсов относительно друг друга. Так, первый импульс, может быть слабее по сравнению со вторым импульсом, и эффективность роста существующего факела будет куда больше. Или наоборот, второй импульс будет слабее, и эффективность роста плазменного факела будет меньше заметна.

Третье – с ростом самого плазменного факела возрастает и его активные зоны вокруг него. Такие как: кратер 5 – увеличивается глубина и ширина его образования за счёт выносимого абляцией капельного материала; бруствер 6 – образуется по всей длине окружности края кратера, за счёт вытесненной из кратера массы вещества, поскольку выносимой абляционной массы становится больше из-за второго импульса, следовательно, и образовавшийся бруствер, тоже станет больше; область светящейся рекомбинирующей плазмы 8 – будет также вырастет, при этом она будет иметь более светящуюся плазму, за счёт большего количества поступившего в ней вещества; почти незатронутой останется область нулевого потенциала 10 – она по-прежнему будет разграничивать область положительных ионов 9 и область электронного фронта 11, и её размеры изменятся, с той лишь оговоркой, что её границы разделения сред никак не меняются.

Таким образом, процесс увеличения задержки второго лазерного импульса относительно первого приводит к уменьшению геометрических размеров плазменных факелов, интенсивности ее спектральных линий и интегрального свечения.

Список литературы

1. Ануфрик, С. С. Спектральный анализ элементного состава древесноволокнистой плиты / С. С. Ануфрик, К. Ф. Зноско, Н. Н. Курьян // Весн. Гродзен. дзярж. ун-та імя Янкі Купалы. Сер. 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне. – 2015. – № 3 (199). – С. 83–92.

2. Ануфрик, С. С. Исследование химического состава глазурей керамических плиток / С. С. Ануфрик, Н. Н. Курьян, И. И. Жукова, К. Ф. Зноско, М. В. Бельков // Журнал прикладной спектроскопии. – 2016. – Т. 83, № 5. – С. 724–730.

3. Ануфрик, С. С. Влияние плотности мощности лазерного излучения на интенсивность спектральных линий основных компонентов лазерной плазмы глины / С. С. Ануфрик, Н. Н. Курьян, К. Ф. Зноско, М. В. Бельков // Журнал прикладной спектроскопии. – 2018. – Т. 85, № 2. – С. 285–292.

4. Протекание эрозионных процессов в приповерхностной области металлов под действием интенсивных наносекундных лазерных импульсов / В. К. Гончаров [и др.] // Инженерно физический журнал. – 2013. – Т. 86, № 4. – С. 747–753. 5. Ануфрик, С. С. Модификация химического состава и повышение износостойкости полуфриттовой глазури напольной керамической плитки путем добавления плавленого корунда / С. С. Ануфрик, Н. Н. Курьян, К. Ф. Зноско, И. И. Жукова // Журн. Бел. гос. ун-та. Физика. – 2017. – № 2. – С. 83–94.

6. Першин, С. М. Нелинейный рост эффективности взаимодействия второго импульса с мишенью при возбуждении плазмы цугом импульсов Nd:YAG-лазера / С. М. Першин // Квантовая электроника. – 2009. – Т. 39, № 1. – С. 63–67.

7. Зноско, К. Ф. Влияние температуры мишени на интенсивность спектральных линий лазерно-эмиссионной плазмы / К. Ф. Зноско // Весн. Гродзен. дзярж. ун-та імя Янкі Купалы. Сер. 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне. – 2021. – Т. 11, № 1. – С. 94–106.

8. Зажогин, А. П. Динамика процессов абляции и развития приповерхностной лазерной плазмы сплавов алюминия сдвоенными лазерными импульсами / А. П. Зажогин, А. Р. Фадаиян // Вестн. БГУ. Сер. 1. Физика. Математика. Информатика – 2008. – № 3. – С. 15–18.

9. Chemical Composition of Ceramic Tile Glazes / S. S. Anufrik [et al.] // Journal of Applied Spectroscopy. – 2016 – Vol. 83, № 5. – P. 764–770.

10. Белаш, В. Ч. Температура и концентрация электронов импульсного разряда в смеси паров ртути с аргоном / В. Ч. Белаш, К. Ф. Зноско // Весн. Гродзен. дзярж. ун-та імя Янкі Купалы. Сер. 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне. – 2018. – Т. 8, № 3. – С. 83–92.

In this paper, observations and the dependence of the delay time interval between and subsequent pulses of dual laser observation on the visible characteristics of laser emission plasma are shown. Visible characteristics take almost doubled values at the second pulse in the still existing plasma, immediately after the appearance of the first pulse in the same magnitude, where, depending on the power, power and temperature of laser pulses, and the time delay between them, one can obtain the values of the expected characteristics of laser optical research. emission plasma.

Личкович Антон Андреевич, аспирант 1-го курса физико-технического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, 130041997@mail.ru.

Научный руководитель – Зноско Казимир Францевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической физики и теплотехники физико-технического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, znosko@grsu.by.

УДК 533.9.082.5;543.423;621.373.826

М. А. МАЛЕЦ, М. А. ФОКИНА, Д. В. ПЕТЮЛЬ, М. П. ПАТАПОВИЧ **ЛАЗЕРНЫЙ ПОСЛОЙНЫЙ АНАЛИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ** И ОЦЕНКА ДЕСТРУКЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПРЕДМЕТОВ БИЖУТЕРИИ

Проведен послойный анализ элементного состава декоративных украшений, а также исследованы особенности поверхности объекта при воздействии на нее мощных лазерных импульсов в атмосфере воздуха. Эксперименты проводились с помощью лазерного двухимпульсного атомно-эмиссионного спектрометра LSS-1. Проведено краткое обсуждение полученных результатов.

Бижутерия является одной из разновидностей декоративно-прикладного искусства, а также изделием, созданным без использования дорогостоящих драгоценных металлов, что делает ее самым востребованным вариантом для покупок. В производстве данных предметов используют разнообразные металлы и их сплавы: бронзу, латунь, мельхиор (сплав меди, цинка и никеля), алюминий, а также полудрагоценные камни, кораллы, янтарь, прозрачное и цветное стекло, пластмассы, керамику и даже дерево. Бижутерия в художественном отношении может не уступать ювелирным изделиям, но стоимость таких изделий гораздо ниже, что и обеспечивает их популярность даже у состоятельных заказчиков.

Различными видами украшений являются кулон, подвеска и медальон. В частности, кулон – это шейное украшение обтекаемой формы, которое свободно носится на цепочке или шнурке, что соответствует этническому стилю. В этом случае в качестве материала украшения может использоваться любой поделочный камень, например, агат или малахит. Также допускает использование камней произвольной формы без какойлибо обработки, придающей симметрию.

В свою очередь, подвеска – это небольшое украшение произвольной формы, которое может быть выполнено из металла, поделочного камня, стекла и хрусталя. Само понятие подразумевает, что это изделие, которое подвешивается на что-либо, поэтому этимологически подвеска сродни слову «брелок». Данный предмет может использоваться в единственном или множественном числе. Он является дополнением к цепочке, браслету, часам. Кроме того, кулон может быть позиционирован как разновидность подвески.

Что касается медальона, то это изделие преимущественно круглой формы, которое связано с какиминибудь заслугами или знаками отличия. Данное украшение может быть как открытым, так и закрытым (миниатюрная коробочка, подвешенная на шейной цепочке).

Несмотря на ряд сходств, представленных видов украшений, каждое из них имеет индивидуальность и отличается от остальных. В состав таких изделий могут входить различные химические элементы, обладающие рядом важных свойств. В частности, одним из компонентов может выступать железо, которое также широко применяется в производстве современного оборудования. Кроме того, составными частями сплавов, из которых изготовлены украшения, являются медь и цинк, входящие в состав многокомпонентных латуней [1-3].

При проведении послойного анализа многокомпонентных сплавов целесообразно применять схемы и методы двухимпульсного лазерного воздействия на поверхность образца. Кроме того, двухимпульсный характер метода обеспечивает более высокую плотность частиц в факеле и степень ионизации. Разрабатываемый в данной работе подход основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для анализа мишеней, содержащих необходимые металлы. Также замечено, что физические процессы, связанные с образованием лазерной плазмы и ее разлетом в газовое окружение многофакторны, что не позволяет получить достаточно простые закономерности, описывающие эти процессы [4].

Для проведения послойного анализа данных изделий в работе был использован лазерный атомноэмиссионный многоканальный спектрометр LSS-1 (изготовитель СП «ЛОТИС ТИИ»). Прибор обеспечивает возможность определения более семидесяти химических элементов. Кроме того, можно проводить математическую обработку результатов анализа и получать микрофотографию поверхности образца. В качестве источника возбуждения плазмы выступает двухимпульсный неодимовый лазер с возможностью регулирования временного интервала между импульсами [1].

При проведении данного исследования энергия импульсов находилась в диапазоне от 20 до 60 мДж, а фокусное расстояние объектива равнялось 104 мм. Размер сфокусированного пятна примерно 50 мкм. Параметры лазерного излучения (энергии накачки, межимпульсного интервала, числа импульсов в точку и числа импульсов обжига) можно изменять через программное обеспечение Laesspectrometer. В качестве примера, на рис. 1, приведена фотография поверхности исследуемого образца после воздействия на нее серии лазерных импульсов (*a*), а также фрагмент полученного спектра (*б*).





Рисунок 1 – Фотография поверхности исследуемого образца (а) и фрагмент полученного спектра (б)

В ходе проведенных предварительных исследований были выбраны оптимальные режимы работы, а также длины волн аналитических линий элементов: Zn (481,205 нм), Al (396,175 нм), Cu (515,289 нм). В качестве примера, на рис. 2, приведен внешний вид исследуемого декоративного гвоздя (*a*), а также зависимость интенсивности линии данного химического элемента от числа сдвоенных лазерных импульсов (*б*). Энергия импульсов в среднем составляла 49 мДж и задержка между импульсами равнялась 10 мкс [1; 2].



Рисунок 2 – Внешний вид подвески (а) и зависимость интенсивности линий элементов от числа сдвоенных лазерных импульсов (б)

Таким образом, спектроскопические исследования лазерной плазмы, образуемой вблизи мишени, при воздействии на нее сдвоенных лазерных импульсов, демонстрируют возможность контроля и управления ее компонентным составом. Подбирая оптимальные условия проведения эксперимента, можно повысить степень точности дальнейшего проведения количественного определения состава изучаемого объекта. Вместе с тем, использование качественного программного обеспечения облегчает проведение различного рода научных исследований.

Список литературы

1. Баззал, Х. Исследование влияния формы канала на процессы образования нанокластеров AlN и AlO в плазме при воздействии серий сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевую мишень в воздушной атмосфере / Х. Баззал, Е. С. Воропай, А. П. Зажогин, М. П. Патапович // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 57–64.

2. Han, M. Physical properties of and spinels synthesized by a solution combustion method / M. Han, Z. S. Wang, Y. Xuet [et al.] // Materials Chemistry and Physics. - 2018. - Vol. 215. - P. 251-258.

3. 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.

4. Laser-induced vaporization of a metal surface / M. Aden [et al.] // J. of Physics. D, Appl. Physics. – 1992. – Vol. 25, № 1. – P. 57–65.

A layer-by-layer analysis of the elemental compositions of decorative ornaments was carried out, as well as the feature of the surface of an object exposed to high-power laser pulses in an air atmosphere were studied. The experiments were performed using laser double-pulse atomic emission spectrometer LSS-1. The obtained results have been summarized.

Малец Мария Александровна, магистрантка 1-го года обучения факультета электросвязи, Белорусская государственная академия связи, Минск, Республика Беларусь.

Фокина Мария Алексеевна, студентка 2-го курса факультета инжиниринга и технологии связи, Белорусская государственная академия связи, Минск, Республика Беларусь.

Петюль Дарья Витальевна, студент 2-го курса факультета инжиниринга и технологии связи, Белорусская государственная академия связи, Минск, Республика Беларусь.

Научные руководители: Патапович Мария Петровна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физических и математических основ информатики факультета инжиниринга и технологии связи, Белорусская государственная академия связи, Минск, Республика Беларусь, mpetpat@mail.ru.

Зажогин Анатолий Павлович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, zajogin an@mail.ru.

УДК 538.94

А. В. МАРКЕВИЧ

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/ZnS В ЗАВИСИМОСТИ ОТ pH

Исследованы спектральные свойства гидрофильных квантовых точек CdSe/ZnS при различных значениях pH. Выявлено, что максимум флуоресценции наночастиц смещается с изменением pH среды, что может быть следствием влияния ионов двойного слоя Гельмгольца у поверхности данных наночастиц. В данной работе показано, что данные квантовые точки могут использоваться как флуоресцентные зонды для определения локального значения pH.

Квантовые точки являются будущим в области нанотехнологий, микроэлектроники, оптики и медицины. КТ обладают уникальными оптическими и химическими характеристиками, что отличает их от обычных органических флуоресцирующих красителей [1].

Данные наночастицы обладают следующими уникальными свойствами:

1. Широкий спектр поглощения, что позволяет возбуждать нанокристаллы разных цветов одним источником излучения;

2. Узкий и симметричный пик флуоресценции (без «хвоста» в красной области, как у органических красителей, полуширина пика флуоресценции 25–40 нм), что обеспечивает чистый цвет: точки размером 2 нм – голубой, 3 нм – зеленый, 6 нм – красный.

3. Высокая яркость флуоресценции (квантовый выход >50 %).

4. Высокая фотостабильность [2].

Все вышеперечисленные свойства делают данные наночастицы флуорофорами для сверхчувствительного, многоцветного детектирования биологических объектов и для медицинской диагностики с одновременной регистрацией нескольких параметров [3].

Квантовые точки используются в качестве биомаркеров для визуализации, например, окрашивания опухолей или аутоиммунных антител, доставки лекарств к нужным тканям (присоединяя лекарственные вещества к наночастицам, можно более точно нацелить их на опухоли) [4; 5].

Целью данной работы являлось изучение влияние водородного показателя pH на спектральные свойства квантовых точек CdSe/ZnS. Использовались наночастицы CdSe/ZnS, состоящие из ядра CdSe и оболочки ZnS. Квантовые точки на основе CdSe/ZnS являются более предпочтительными благодаря отсутствию в них токсичных элементов, высокому коэффициенту поглощения и высокой длительности затухания флуоресценции. Исходя из этого, спектр их флуоресценции располагается в видимом спектральном диапазоне (555–650 нм) и его положение изменяется при изменении некоторых факторов.

В ходе работы было выявлено, что наличие оболочки ZnS увеличивает квантовый выход флуоресценции KT на основе ядра CdSe с 9,3 % до 17,4 % и приводит к смещению максимума спектра флуоресценции в коротковолновую сторону примерно на 5–10 нм. Спектр поглощения KT CdSe/ZnS при этом демонстрирует широкое поглощение при отсутствии каких-либо заметных особенностей.

Рабочий раствор был приготовлен путем добавления 50 мкл исходного раствора КТ в 15 мл бидистиллированной воды. Значение pH рабочего раствора составило 7.0. Значения pH растворов измерялись с помощью pH-метра HI2211 (HANNA Instruments GmbH, Германия). Из рабочего раствора приготовили 5 растворов объёмом 1 мл со щелочными значениями pH, которые изменяли путем добавления определенного количества NaOH. Также из рабочего раствора приготовили 5 раствора объёмом 1 мл с кислыми значениями pH, которые изменяли путем добавления определенного количества NaOH. Также из рабочего раствора приготовили 5 раствора объёмом 1 мл с кислыми значениями pH, которые изменяли путем добавления определенного количества HCl для получения кислотной среды. В итоге получили 10 растворов с разными значениями pH.

Эти КТ характеризуются спектром флуоресценции с максимумом интенсивности на длине волны 630 нм. Спектры поглощения и флуоресценции представлены на рисунке 1. Спектр поглощения НЧ чувствителен к изменению рН. При уменьшении величины рН в диапазоне от рН 6 до рН 5 амплитуда экситонного пика на длине волны 590 нм уменьшается, а при дальнейшем уменьшении до рН 4 практически исчезает. Отметим, что ширина спектра флуоресценции наночастиц не изменяется.

Интенсивность и положение максимума очень чувствительны к изменению pH. Обратим внимание, что при переходе в кислую среду наблюдается тушение и значительное смещение максимума флуоресценции HЧ в коротковолновую область. При увеличении величины pH в диапазоне от pH 7 до pH 10 наблюдается противоположная тенденция: интенсивность возрастает, а максимум полосы свечения HЧ смещается в длинноволновую область на 4 нм.



Рисунок 1 - Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) КТ CdSe/ZnS



Рисунок 2 – Зависимость интенсивности флуоресценции в максимуме спектра от значения рН раствора

Таким образом, коротковолновое и длинноволновое смещение максимума флуоресценции НЧ может быть следствием влияния ионов двойного слоя Гельмгольца у их поверхности, структура которого меняется в зависимости от pH раствора.

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. Квантовые точки в биологии и медицине / В. А. Олейников // Природа. – 2010. – Т. 3. – С. 22.

4. Multicolor quantum dots for molecular diagnostics of cancer / A. M. Smith [et al.] // Exp. Rev. Mol. Diagn. – 2006. – Vol. 6. – P. 231–244.

5. Флуоресцентные наночастицы CdSe/ZnS как нанозонды локального pH в диагностике онкологических заболеваний / И. Г. Мотевич, Н. Д. Стрекаль, А. В. Шульга, С. А. Маскевич // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 124, вып. 5. – С. 605–611.

The spectral properties of CdSe/ZnS quantum dots are studied at various pH values. It was found that the maximum fluorescence of nanoparticles is associated with a change in the environment, i.e. correction of the field located on the surface of these nanoparticles. This paper presents evidence that the quantum dot data are accepted for pH values.

Маркевич Андрей Викторович, студент 4-го курса физико-технического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, and reymarkevich2014@gmail.com.

Научный руководитель – Мотевич Инна Григорьевна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики физико-технического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, i.motevich@grsu.by.

УДК 577.3

М. В. МАТУСЕВИЧ, Д. В. ГРИГОРЬЕВА, И. В. ГОРУДКО ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИКРОЧАСТИЦ ВАТЕРИТА И ПОЛИСАХАРИДОВ НА ФЕРМЕНТАТИВНУЮ АКТИВНОСТЬ МИЕЛОПЕРОКСИДАЗЫ¹

Характеристика влияния нано- и микроразмерных средств доставки лекарственных препаратов на свойства белков биологических жидкостей, в первую очередь, антимикробных и протеолитических ферментов, высвобождаемых нейтрофилами в очагах воспаления, является необходимым условием их практического применения. В данной работе показано, что немодифицированные микрочастицы ватерита, а также отрицательно заряженные полисахариды (хондроитинсульфат, декстран сульфат и гепарин), которые планируются для создания гибридных микрочастиц ватерита, способствующих более эффективному включению эффекторных катионных молекул, не подавляют ферментативную активность миелопероксидазы, одного из важнейших белков антимикробной защиты организма.

В настоящий момент разрабатываются различные способы адресной доставки лекарственных средств с использованием нано- и микроразмерных контейнеров. Особое внимание уделяется ватериту - одной из аллотропных кристаллических модификаций карбоната кальция. Преимущества микрочастиц ватерита заключаются в их простоте получения, биосовместимости, инертности, низкой токсичности, большой площади поверхности, пористости, высокой растворимости и низкой плотности по сравнению с другими полиморфами [1, с. 35]. Перечисленные свойства позволяют использовать частицы ватерита в качестве носителей для различных биологически активных молекул, которые включаются в микросферы ватерита различными способами. Недостатком ватерита является то, что в него плохо включаются положительно заряженные молекулы, среди которых антибактериальные, противовирусные и др. Чтобы преодолеть это, необходима разработка способа приготовления гибридных микрочастиц с включением отрицательно заряженных полисахаридов, на которые далее методом адсорбции можно присоединять катионные молекулы. При поступлении таких частиц-контейнеров с включенным лекарственным средством в организм, они будут взаимодействовать с компонентами биологических сред, что может влиять как на свойства самих микрочастиц, так и на свойства белков организма. Например, в очагах воспаления в результате активации нейтрофилов во внеклеточное пространство в большом количестве попадают гранулярные белки и пептиды. Одним из таких белков является миелопероксидаза (МПО) (донор: H₂O₂ оксидоредуктаза, К.Ф. 1.11.2.2), которая относится к семейству гемсодержащих пероксидаз млекопитающих. Основной субстрат МПО – Н₂О₂, продуцируемый *in* vivo при респираторном взрыве главных клеток врожденного звена иммунной системы – нейтрофилов [2]. В присутствии H₂O₂ происходит превращение МПО в высокореакционное соединение I, которое способно осуществлять сразу двухэлектронное окисление галогенидов с образованием гипогалоидных кислот, составляющих основной антимикробный потенциал нейтрофилов [3, с. 79].

Учитывая вышесказанное, целью настоящей работы является исследование влияния полисахаридов (хондроитинсульфата, декстран сульфата, гепарина) и немодифицированных микрочастиц ватерита на ферментативную активность МПО.

МПО была предоставлена доктором биологических наук, профессором А. В. Соколовым (ФГБГУ «Институт экспериментальной медицины», г. Санкт-Петербург, Россия). МПО выделяли из замороженных лейкоцитов здоровых доноров с помощью аффинной хроматографии с использованием гепарин-сефарозы и апротинин-агарозы, гидрофобной хроматографии (фенил-сефароза) и гель-фильтрации (сефакрил S-200 HR). Ферментативную активность МПО регистрировали по способности фермента катализировать образование бромноватистой кислоты (HOBr), инициирующей преобразование флуоресцеина в эозин Y. При записи кинетических кривых изменения флуоресценции флуоресцеина в кювету вносили: 1 мл фосфатно-солевого буфера (ФСБ: 8,3 мМ Na₂HPO₄, 1,2 мМ KH₂PO₄, 123 мМ NaCl, 2,7 мМ KCl, pH 7,4), 5 мкМ флуоресцеина, 30 мкМ NaBr, 2 нМ МПО и 25 мкМ H₂O₂. Регистрировали кинетику изменения флуоресценции флуоресцеина на длине волны 541 нм при возбуждении флуоресценции светом с длиной волны 520 нм.

На рисунке 1 представлены результаты оценки галогенирующей (бромирующей) активности МПО в присутствии микрочастиц ватерита в различных концентрациях. Видно, что микрочастицы ватерита во всем исследуемом диапазоне концентраций (0–500 мкг/мл) не влияли на ферментативную активность МПО.

Хондроитинсульфат является сульфатированным глюкозаминогликаном, состоящим из цепей альтернирующих сахаров (N-ацетилгалактозамина и глюкуроновой кислоты). Он является одним из основных компонентов экстрацеллюлярного матрикса хряща и входит в состав протеогликановых комплексов основного вещества хрящевой ткани. Предполагают, что хондроитинсульфат замедляет резорбцию костной ткани и снижает потерю кальция.

Декстран сульфат представляет собой полисахарид, включающий линейную 1,6-связанную глюкопиранозу, хорошо растворимый в воде природный полимер с отрицательно заряженными ветвями.

¹Работа выполнена при финансовой поддержке гранта БРФФИ №Б23РНФ-093.

Декстран сульфат является одним из анионных полимеров, который имеет значительное сродство к белкам, кроме того он часто используется для усиления матрицы (скелета) создаваемых частиц.

Гепарин – серосодержащий гликоаминогликан, являющийся антикоагулянтом прямого действия, т. е. является соединением, препятствующим свертыванию крови. Молекула гепарина представляет собой несколько полисахаридных цепей, связанных с общим белковым ядром, которое включает в основном остатки глицина и серина, 2/3 которых связываются с полисахаридными цепями. Последние представляют собой цепочку повторяющихся дисахаридов – α-D-глюкозамин и остатки D-глюкуроновой кислоты. Благодаря наличию значительного количества отрицательно заряженных сульфатных и карбоксильных групп, молекула гепарина представляет собой сильный природный полианион, способный к образованию комплексов со многими белковыми соединениями поликатионной природы.







а – типичные кинетические кривые преобразования флуоресцеина в эозин Y в системе МПО-NaBr-H₂O₂ в присутствии различных концентраций ватерита;

б – зависимость ферментативной активности МПО, которую оценивали по площади под кинетической кривой образования эозина Y в системе МПО-NaBr-H₂O₂ от концентрации ватерита.

Используемые концентрации: ϕ луоресцеина – 5 мкМ, NaBr – 30 мМ, МПО – 2 нМ, H_2O_2 – 25 мкМ

Рисунок 1 – Влияние микрочастиц ватерита на бромирующую активность МПО

Далее были проведены эксперименты по влиянию полисахаридов, которые планируется использовать для приготовления гибридных микрочастиц ватерита на бромирующую активность МПО. Как видно из данных, представленных на рисунке 2, добавление хондроитинсульфата и декстран сульфата в концентрациях 125 мкг/мл, 250 мкг/мл, 500 мкг/мл в систему МПО-NaBr-H₂O₂ не влияло на бромирующую активность МПО. Было выявлено, что наличие в среде инкубации гепарина в концентрациях 12,5–50 ед./мл не влияло на ферментативную активность МПО (данные не представлены), что согласуется с ранее полученные нами данными [4, с. 18].



Рисунок 2 – Влияние хондроитинсульфата и декстран сульфата на бромирующую активность МПО

На основании полученных данных можно заключить следующее: ни микрочастицы ватерита, ни полисахариды (хондроитинсульфат, декстран сульфат и гепарин) в диапазоне концентраций 0–500 мкг/мл не влияют на ферментативную активность МПО. В связи с чем вышеупомянутые соединения могут быть использованы для создания так называемых гибридных микрочастиц ватерита с целью дальнейшей адсорбции на них катионных белков.

Список литературы

1. Феоктистова, Н. А. Микросферы ватерита как основа для создания многофункциональных носителей биологически активных веществ : дис. ... канд. хим. наук / Н. А. Феоктистова. – М. : МГУ, 2019. – 145 л.

2. Приходько, А. С. Роль митохондрий в провоспалительной активации и апоптозе нейтрофилов человека : дис. ... канд. биол. наук / А. С. Приходько. – М. : МГУ, 2018. – 114 с.

3. Панасенко, О. М. Роль галогенирующего стресса в атерогенной модификации липопротеинов низкой плотности / О. М. Панасенко, Т. И. Торховская, И. В. Горудко // Успехи биологической химии. – 2020. – Т. 60, – С. 75–122.

4. Григорьева, Д. В. Экзоцитоз миелопероксидазы при активации нейтрофилов в присутствии гепарина / Д. И. Григорьева, И. В. Горудко, В. А. Костевич, В. Б. Васильев, С. Н. Черенкевич, О. М. Панасенко, А. В. Соколов // Биомедицинская химия. – 2018. – Т. 64, вып. 1. – С. 16–22.

The influence characteristics of the nano- and micro-sized drug delivery vehicles on the properties of proteins of biological fluids, primarily antimicrobial and proteolytic enzymes released by neutrophils in inflammatory foci, is a essential prerequisite for their practical application. In this article it is shown that unmodified vaterite microparticles, as well as negatively charged polysaccharides (chondroitin sulfate, dextran sulfate and heparin), which are planned to create hybrid vaterite microparticles that promote more effective inclusion of effector cationic molecules, do not suppress the enzymatic activity of myeloperoxidase, one of the most important proteins of body antimicrobial protection.

Матусевич Мария Владимировна, студентка 3-го курса физического факультета, Белорусский государственный унивеситет, Минск, Республика Беларусь, marie.matusevich@gmail.com.

Научные руководители: Горудко Ирина Владимировна, кандидат биологических наук, доцент кафедры биофизики физического факультета, Белорусский государственный унивеситет, Минск, Республика Беларусь, irinagorudko@gmail.com.

Григорьева Дарья Владимировна, кандидат биологических наук, кафедра биофизики, физический факультет, Белорусский государственный унивеситет, Минск, Республика Беларусь, dargr@tut.by.

УДК 544.22+537.31/.32

M. B. MOPO3OB

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КАТИОНДЕФИЦИТНЫХ ПЕРОВСКИТОВ Nd_{1-x}BaFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O₅₊₆

Получена катиондефицитная керамика на основе слоистого феррокупрокобальтита неодима бария, изучено влияние дефицита катионов неодима на ее спекаемость и электротранспортные свойства. Установлено, что недостаток в керамике 5 мол.% неодима приводит к улучшению спекаемости, росту удельной электропроводности образцов и снижению энергозатрат при электропереносе.

апробация эффективных Разработка, исследование и материалов для создания катодов среднетемпературных топливных элементов, в которых химическая энергия топлива может быть эффективно, экономично и с высоким коэффициентом полезного действия преобразована в электроэнергию, на основе новых сложнооксидных фаз, являющихся производными двойных перовскитов, является актуальной и практически важной задачей. Слоистые кислороддефицитные перовскиты могут рассматриваться как перспективные электродные материалы для твердооксидных топливных элементов, поскольку содержат в своей структуре лабильный (слабосвязанный) кислород и характеризуются комплексом уникальных свойств, в том числе высокими значениями электропроводности и коэффициента термо-ЭДС [1]. Функциональные свойства слоистых перовскитов могут быть улучшены как за счет замещения ионов в А- или В- подрешетке [2; 3], так и за счет создания в их структуре дефицита катионов [4].

Целью настоящей работы явилось исследование влияния дефицита катионов неодима на структуру и электротранспортные свойства слоистого двойного перовскита NdBaFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O₅₊₈.

Образцы состава NdBaFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+ δ}, Nd_{0.95}BaFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+ δ}, Nd_{0.90}BaFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+ δ} получали методом твердофазных реакций из оксидов неодима, железа (III), меди (II), кобальта (II, III) и карбоната бария, которые в стехиометрических соотношениях смешивали в мельнице Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch в среде этанола, прессовали и отжигали на воздухе в течение 40 ч при 1173 К, затем подвергали измельчению, повторному помолу и прессованию в формы параллелепипедов размером 5×5×30 мм, после чего спекали на воздухе при 1273 К в течение 10 ч.

Полученные образцы, согласно данным рентгенофазового анализа, были однофазными и имели тетрагональную структуру перовскита (пр. гр. симм. *Р4/mmm*). Параметры кристаллической решетки увеличивались с ростом дефицита катионов неодима (таблица 1). Подобное расширение кристаллической решетки наблюдалось при создании дефицита катионов лантана в двойном перовските LaBaCuFeO₅₊₆ [4].

Кажущаяся плотность, определенная по геометрическим размерам и массе образцов, составила 6.06– 6.09 г/см³, при этом относительная плотность при создании дефицита катионов неодима до 10 мол.% увеличивалась от 90 до 94 %, что свидетельствует о том, что недостаток неодима приводит к улучшению спекаемости образцов. Открытая пористость, определенная по водопоглощению, уменьшалась, а закрытая практически не менялась (таблица 1).

и относительная ($\rho_{\text{отн}}$) плотности, общая (П), открытая (П_o) и закрытая (П₃) пористости образцов катиондефицитных феррокупрокобальтитов неодима бария $\frac{a, \text{нм} \quad c, \text{нм} \quad V, \text{нм}^3 \quad \rho_{\text{рент}}, /c\text{M}^3 \quad \rho_{\text{каж}}, /c\text{M}^3 \quad \rho_{\text{отн}}, \% \quad \Pi, \% \quad \Pi_o, \% \quad \Pi_a, \%}{\text{NdBaFeCo}_0 \text{ sCu}_0 \text{ sO}_{5+5} \quad 0.3921 \quad 0.7707 \quad 0.1185 \quad 6.71 \quad 6.06 \quad 90.3 \quad 9.7 \quad 5.7 \quad 4.0}$

Таблица 1 – Параметры кристаллической решётки (a, c, V), рентгенографическая (ρ_{рент}), кажущаяся (ρ_{каж})

	а, нм	С, НМ	V, нм ³	$\rho_{\text{peht}}, /cm^3$	$\rho_{\kappa a \kappa}$, /см ³	ρ _{отн} , %	П, %	П₀, %	П ₃ , %
NdBaFeCo _{0.5} Cu _{0.5} O _{5+δ}	0.3921	0.7707	0.1185	6.71	6.06	90.3	9.7	5.7	4.0
Nd _{0.95} BaFeCo _{0.5} Cu _{0.5} O _{5+δ}	0.3926	0.7709	0.1188	6.59	6.09	92.4	7.6	2.3	5.3
$Nd_{0.90}BaFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+\delta}$	0.3927	0.7726	0.1191	6.47	6.08	94.0	6.0	1.9	4.1

Удельная электропроводность (σ) образцов вплоть до температур 990–1035 К носила полупроводниковый характер (рисунок). Наибольшее значение удельной электропроводности наблюдалось для керамики с 5%-м недостатком неодима. Энергия активации проводимости (E_{σ}), найденная из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$, приведена в таблице 2. 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 менялись в пределах 40–160 мкВ/К, уменьшаясь с ростом температуры вплоть до 900–1050 К, при которой на температурной зависимости наблюдался минимум. Наименьшее значение коэффициента термо-ЭДС наблюдалось для керамики, содержащей 10 мол.% дефицита катионов неодима (рисунок, таблица 2). Энергия активации возбуждения носителей заряда (E_S), рассчитанная из линейных участков зависимостей S = f(1/T), а также энергия активации миграции носителей заряда ($E_m = E_{\sigma} - E_S$), как и в случае энергии активации проводимости, для катиондефицитных образцов были несколько ниже, чем для стехиометричного по катионам NdBaFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+δ} (таблица 2).



Рисунок – Температурные зависимости удельной электропроводности (а) и коэффициента термо-ЭДС (б) катиондефицитных перовскитов NdBaFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O₅₊₈ (I), Nd_{0.95}BaFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O₅₊₈ (2), Nd_{0.90}BaFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O₅₊₈ (3)

Таблица 2 – Значения удельной электропроводности (σ_{300} , σ_{max}) коэффициента термо-ЭДС (S_{min}), температуры экстремумов на температурных зависимостях удельной электропроводности (T_{max}) и коэффициента термо-ЭДС (T_{min}), энергии активации процесса электропереноса (E_{σ} , E_{S} , E_{m}) образцов катиондефицитных феррокупрокобальтитов неодима бария

	σ ₃₀₀ , См/см	<i>σ_{max}</i> , См/см	T_{max}, K	<i>S_{min}</i> , мкВ/К	T_{min}, K	<i>Е</i> _σ , эВ	<i>Еs</i> , эВ	<i>Е</i> _{<i>m</i>} , эВ
NdBaFeCo _{0.5} Cu _{0.5} O _{5+δ}	0.208	45.8	1035	43.5	1050	0.305	0.067	0.238
Nd _{0.95} BaFeCo _{0.5} Cu _{0.5} O _{5+δ}	0.461	62.6	990	53.9	935	0.267	0.049	0.218
$Nd_{0.90}BaFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+\delta}$	0.230	39.1	995	40.6	900	0.281	0.051	0.230

По методике [5] была рассчитана взвешенная подвижность носителей заряда (μ), а также их концентрация. Минимальные значения подвижности наблюдали для образца Nd_{0.90}BaFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+δ}, для которого μ увеличивалась от 0.06 см²/(B·c) при 300 К до 0.399 см²/(B·c) при 700 К. Концентрация носителей заряда с ростом температуры возрастала, принимая наибольшее значение $3.7 \cdot 10^{20}$ см⁻³ при 750 К для образца, имеющего 10 мол.% дефицита ионов неодима.

Таким образом, создание в керамике на основе слоистого феррокупрокобальтита неодима бария 5 % дефицита катионов неодима приводит к получению более плотных образцов, увеличению значений удельной электропроводности и снижению энергии активации электропереноса.

Список литературы

1. Layered oxygen-deficient double perovskites as promising cathode materials for solid oxide fuel cells / A. I. Klyndyuk [et al.] // Materials. -2022. - Vol. 15, No 1. - P. 141.

2. Klyndyuk, A. I. Structure and Physicochemical Properties of NdBa_{1-x}Ca_xFeCo_{0.5}Cu_{0.5}O_{5+ δ} Solid Solutions (0.00 \leq x \leq 0.40) / A. I. Klyndyuk, Ya. Yu. Zhuravleva // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2022. – Vol. 67, No 12. – P. 2084–2089.

3. Klyndyuk, A. I. Effect of Heterovalent Substitutions in the Cu and Fe Sites on the Thermal Expansion and Electrical Properties of the Layered Ferrocurate LaBaCuFeO_{5+ δ} / A. I. Klyndyuk, E. A. Chizhova // Inorg. Mater. – 2008. – Vol. 44, No 7. – P. 762–765.

4. Klyndyuk, A. I. Structure and Electrical and Transport Properties of Cation-Deficient Samples of Perovskite Ferrocuprates $RBaCuFeO_{5+\delta}$ (R = Y, La) / A. I. Klyndyuk, E. A. Chizhova // Phys. of Solid State. – 2008. – Vol. 50, Iss. 4. – P. 603–608.

5. Weighted mobility / G. J. Snyder [et al.] // Advanced Materials. - 2020. - P. 2001537.

Cation-deficient ceramics based on the layered ferrocuprocobaltitis of neodymium and barium were prepared, the influence of the deficiency of neodymium cations on sinterability ceramics and its electric transport properties had been studied. It has been established that the deficiency of the 5 mol.% neodimium in ceramics leads to the improvement of sinterability of the samples, to the increase of electrical conductivity and to the decrease of activation energy of charge carriers transfer in the samples.

Морозов Максим Валерьевич, студент 3-го курса факультета химической технологии и техники, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь, wozmor@mail.ru.

Научные руководители – Клындюк Андрей Иванович, кандидат химических наук, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь, klyndyuk@belstu.by.

Чижова Екатерина Анатольевна, кандидат химических наук, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь, chizhova@belstu.by.

УДК 537.528

С. А. НУРЕТДИНОВ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР Для модификации композиционных материалов на основе полиолефинов

Рассмотрены методы получения наноструктур, закономерности и особенности их формирования в плазме электрического взрыва проводников в жидкости. Исследованы размерные характеристики полученных наноструктур. Порядка 60 % наноструктур углерода имеют размер, меньший 60 нм. Максимум их размерного распределения находится в диапазоне 20–60 нм и зависит от числа диспергированных образцов. Особенностью наноструктур никеля является то, что они несколько крупнее наноструктур углерода. Более 60 % наноструктур никеля имеют размер, меньший 80 нм. Максимум размерного распределения находится в диапазоне 40–80 нм и также зависит от числа взорванных образцов.

В настоящее время наблюдается широкое применение композиционных материалов в различных отраслях промышленности. Они широко используются в машиностроении, автомобилестроении, строительстве, авиации, для производства товаров народного потребления. Они получили такое широкое применение благодаря уникальным свойствам, высоким потребительским характеристикам, относительно низкой стоимости и малому весу изделий из них. Кроме того, многие композиционные материалы имеют более долгий срок службы и более высокую коррозионную стойкость по сравнению с традиционными материалами. Они используются для изготовления деталей работающих в агрессивных условиях, при высоких и очень низких температурах. Однако возрастающие требования к эксплуатационным свойствам готовых изделий в ряде случаев затрудняют применение композиционных материалов. Для удовлетворения возросшим требованиям производится модификация композиционных материалов веществами, которые улучшают их эксплуатационные свойства [1–3].

В ряде случаев модификации подвергается только поверхностный слой изделий [2]. Это необходимо для повышения адгезии, поверхностной прочности, коррозионной стойкости. Существуют ряд физических и химических способов модификации поверхности. Например, обработка поверхности коронным разрядом, ультрафиолетовым излучением, плазмой плазмотрона или пламенем водородной (метановой) горелки. После подобного воздействия происходит деструкция молекул, расположенных в поверхности относятся обработка их окислителями, галогенами. После такой обработки на поверхности полимеров появляются полярные молекулы, которые изменяют их поверхностные свойства.

В последнее время для модификации свойств композиционных материалов начали использовать наноструктурированные материалы [3–7]. Ранее их использование ограничивалось технологическими проблемами, связанными с производством наноматериалов. В настоящее время после разработки новых способов получения наноматериалов актуальность модификации ими композиционных материалов возросла. Материалы, модифицированные наноструктурами, получили название нанокомпозиты [3]. Применение наноструктур для модификации композитных материалов обусловлено высокой их удельной поверхностью, высокой поверхностной энергией, наличием электрического заряда. Это приводит к образованию связей с молекулами матрицы. Наноструктуры являются центрами, вокруг которых группируются другие молекулы. Это приводит к формированию нанокомпозитов с более плотной структурой, по сравнению с матрицей, и, соответственно, более прочного материала с улучшенными технологическими свойствами.

Разработанные к настоящему времени методы наноструктурирования материалов весьма разнообразны [4–8]. Например, для получения наноструктурированных материалов используется лазерная абляция твердых тел в жидкостях [4–5]. Для этой цели широко используют YAG:Nd³⁺-лазеры излучающие на 1,06 нм. Перспективным является метод получения наноструктур путем электрического взрыва электропроводных материалов при протекании по них мощных импульсов тока плотностью 10^4-10^6 A×мм⁻² и длительностью $10^{-5}-10^{-7}$ с [6–7]. Для этой цели используют проводники диаметром до 1,0 мм. Электрический взрыв проводника сопровождается резким изменением агрегатного состояния металла в результате интенсивного выделения в нем энергии, а также генерацией ударных волн. При этом создаются условия для быстрого (со скоростью более 10^7 K/c) нагрева металлов до высоких температур (T > 10^4 K), значительно превышающих температуру их испарения. Расширение вещества происходит со скоростью ~5×10³ м/с и перегретый металл взрывообразно диспергируется.

Для модификации полимерных и композиционных материалов применяются различные наноструктуры. В этом плане интерес представляет применение наноструктур углерода и никеля. Это обусловлено тем, что углерод на наноразмерном уровне существует в различных аллотропных формах, от свободного до алмазоподобного. Использование наноструктур никеля связано с его высокой стабильностью, способностью оказывать сильное легирующее действие на свойства сплавов, при внесении его в небольших количествах, а также с тем, что он обладает ферромагнитными свойствами. Также углерод и никель устойчивы к высоким температурам.

Электрическому взрыву с целью получения наноструктур указанных выше химических элементов подвергались графитовые стержни длиной 80 мм и диаметром 0,6 мм и полоски никелевой фольги толщиной 80 мкм, шириной 1 мм и длиной 80 мм в дистиллированной воде. Импульсы электрического тока для электрического взрыва проводников формировались с помощью высоковольтного LC-генератора, который выполнен на принципах построения систем питания электроразрядных эксимерных лазеров и ламп [9–11]. Для расчета параметров электрических импульсов формируемых LC-генератором использовалась методика, представленная в работах [12–13].

С целью получения высокой концентрации наноструктур электрическому взрыву подвергалось от одного до пяти образцов в одной и той же порции воды. На рисунке 1 представлены гистограммы показывающие распределения размерных характеристик наноструктур углерода, полученных в результате электрического взрыва графитовых стержней, в зависимости от числа диспергированных образцов в одном и том же объеме дистиллированной воды.



Рисунок 1 – Распределения размерных характеристик наночастиц углерода в зависимости от числа диспергированных образцов

На рисунке 2 представлены гистограммы показывающие распределения размерных характеристик наноструктур никеля, полученных в результате электрического взрыва, в зависимости от числа диспергированных образцов в одном и том же объеме дистиллированной воды.



Рисунок 2 – Распределения размерных характеристик наночастиц никеля в зависимости от числа диспергированных образцов

Из рисунков 1 и 2 видно, что максимумы размерных распределений смещаются в сторону больших размеров наноструктур с ростом числа разрушенных образцов в одном и том же объеме воды. Такое поведение размерных распределений представляет интерес. АСМ-исследования подтверждают, что с ростом числа

взорванных образцов в одном и том же объеме воды число крупных частиц и конгломератов также возрастет. Закономерным является то, что во всех вариантах исследования порядка 60 % наноструктур углерода имеют размер меньший, чем 60 нм, а максимум размерного распределения находится в диапазоне 20–60 нм и зависит от числа диспергированных образцов. Особенностью наноструктур никеля является то, что они несколько крупнее наноструктур углерода. Также более 60 % полученных наноструктур никеля имеют размер, меньший 80 нм, а максимум размерного распределения находится в диапазоне 40–80 нм и также зависит от числа взорванных образцов. Такой размерный ряд наноструктур может использоваться для модификации термопластичных полимерных и композиционных материалов.

Наночастицы после взрыва первого образца достаточно равномерно распределяются по объему жидкости. При последующих взрывах они будут подвержены влиянию ударных волн и ультрафиолетовому излучению последующих взрывов. Интенсивное ультрафилетовое излучение будет приводить к ионизации имеющихся в воде наноструктур и возникновению у них дополнительного электрического заряда, а также свободных электронов. В целом наносуспензия будет электронейтральной, однако наноструктуры будут обладать электрическим зарядом. Под действием кулоновского притяжения они будут притягивать к себе противоположно заряженные ионы, кластеры и другие наноструктуры и таким образом укрупняться и объединяться в конгломераты. Этот механизм, по всей видимости, и является основной причиной образования более крупных частиц и роста их числа с ростом количества разрушенных образцов в одном и том же объеме воды. Ударные волны возникающие при электровзрыве могут разнонаправленно воздействовать на наносуспензии. Они могут приводить как дополнительному дроблению ситезированных наночастиц, так и к образованию конгломератов из низкоразмерных частиц.

Так как электрический взрыв проводников происходил в среде дистиллированной воды, то ее контакт с высокотемпературной плазмой приводит к распаду её молекул на атомы водорода и кислорода и их ионизацию, которые будут участвовать в плазмо-химических реакциях, протекающие на внешней границе плазменного канала. По этой причине на границе плазма-вода образуется некоторое количество наноструктур оксидов никеля или наноструктур с вкраплениями оксидов. По этой же причине углерод в граничном слое мог выгорать, вступая в реакции с кислородом.

Таким образом, в результате проведенных исследований показана возможность эффективного диспергирования графита и никеля электрическим взрывом с получением высоких концентраций наноструктур для модификации термопластичных композиционных и других материалов.

Список литературы

1. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения : учеб. пособие / Б. М. Балоян [и др.]. – М., 2007. – 124 с.

2. Материаловедение в машиностроении и промышленных технологиях : учеб.-справ. рук. / В. А. Струк [и др.]. – Долгопрудный : Изд. дом «Интелект». 2010. – С. 84.

3. Витязь А. П. Наноматериаловедение : учеб. пособие / П. А. Витязь, Н. А. Свидунович, Д. В. Куис. – Минск : Выш. шк., 2015. – 511 с.

4. Лещик, С. Д. Получение наночастиц лазерной абляцией твердых тел в жидкости в режиме наносекундных импульсов / С. Д. Лещик, К. Ф. Зноско, И. Г. Сергиенко, М. Ю. Серенко // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2014. – Т. 14, № 2. – С. 84–87.

5. Зноско, К. Ф. Оптимизация двухимпульсного режима лазерной абляции цветных металлов / К. Ф. Зноско, С. Д. Лещик // Весн. Гродзен. дзярж. ун-та імя Янкі Купалы. Сер. 6. Тэхніка. – 2021. – Т. 11, № 1. – С. 45–58.

6. Сергиенко, И. Г. Получение наночастиц и суспензий на их основе методом электроразрядного разрушения в жидкости при микросекундном импульсе / И. Г. Сергиенко, К. Ф. Зноско, В. В. Тарковский // Весн. Гродзен. дзярж. ун-та імя Янкі Купалы. Сер. 6. Тэхніка. – 2018. – Т. 8, № 1. – С. 50–61.

7. Сергиенко, И. Г. Влияние временного фактора на поведение наночастиц меди и суспензий на их основе, полученных методами импульсной лазерной абляции и электроразрядного разрушения / И. Г. Сергиенко, К. Ф. Зноско, С. Д. Лещик // Весн. Гродзен. дзярж. ун-та імя Янкі Купалы. Сер. 6. Тэхніка. – 2017. – Т. 7, № 2. – С. 47–57.

8. Майер, Г. Г. Объемные наноструктурные материалы: современные методы создания и исследования / Γ. Γ. Майер. – Томск : ИФПМ СО РАН, 2013. – 32 с.

9. Ануфрик, С. С. Энергетические характеристики XeCl-лазера с возбуждением LC-инвертором / С. С. Ануфрик, А. П. Володенков, К. Ф. Зноско // Журнал прикладной спектроскопии. – 1999. – Т. 66, № 5. – С. 702–707.

10. Зноско, К. Ф. ХеСІ-эксилампы ёмкостного разряда / К. Ф. Зноско // Весн. Гродзен. дзярж. ун-та імя Янкі Купалы. Сер. 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне. – 2018. – Т. 8, № 3. – С. 102–112.

11. Зноско, К. Ф. Конструкция и характеристики XeCl-эксилампы с возбуждением импульсным разрядом / К. Ф. Зноско // Весн. Гродзен. дзярж. ун-та імя Янкі Купалы. Сер. 6. Тэхніка. – 2019. – Т. 9, № 2. – С. 81–91.

12. Volodenkov, A. Modeling of discharge characteristics in a mixture of mercury vapor with argon / A. Volodenkov, S. Anufrick, K. Znosko // High Temperature Material Processes. – 2017. – Vol. 21, № 4. – P. 377–390.

13. Белаш, В. Ч. Температура и концентрация электронов импульсного разряда в смеси паров ртути с аргоном / В. Ч. Белаш, К. Ф. Зноско // Весн. Гродзен. дзярж. ун-та імя Янкі Купалы. Сер. 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне. – 2018. – Т. 8, № 3. – С. 83–92.

Methods for obtaining nanostructures, regularities and features of their formation in the plasma of an electric explosion of conductors in a liquid are considered. The dimensional characteristics of the obtained nanostructures have been studied. About 60% of carbon nanostructures are smaller than 60 nm. The maximum of their size distribution is in the range of 20-60 nm and depends on the number of dispersed samples. A feature of nickel nanostructures is that they are somewhat larger than carbon nanostructures. More than 60% of nickel nanostructures are smaller than 80 nm. The maximum size distribution is in the range of 40-80 nm and also depends on the number of exploded samples.

Нуретдинов Сергей Александрович, аспиратн 2-го курса факультет инновационных технологий машиностроения, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, sergey.admin@mail.ru.

Научный руководитель – Зноско Казимир Францевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической физики и теплотехники физико-технического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки купалы, Гродно, Республика Беларусь.

УДК 539.21

А.Б. ПЕТУХ

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА ВТ6, ОБРАБОТАННОГО КОМПРЕССИОННЫМИ ПЛАЗМЕННЫМИ ПОТОКАМИ

Представлены результаты исследования морфологии поверхности титанового сплава ВТ6, подвергнутого воздействию компрессионных плазменных потоков (КПП) в атмосфере азота. Установлены зависимости эрозии и параметров шероховатости и волнистости от количества импульсов и плотности поглощенной энергии.

К числу материалов, широко используемых в медицине для изготовления эндопротезов, имплантируемых на длительный срок, относится титановый сплав ВТ6, который сочетает высокие механические и трибологические свойства с биосовместимостью. Поскольку достаточно частыми причинами выхода из строя искусственного сустава являются нестабильность соединения, инфекция либо механическая поломка, то одной из актуальных задач современного материаловедения в этой области является создание биосовместимых покрытий, улучшающих биофиксацию.

Так как тонкопленочные материалы на поверхности конструкций различного функционального назначения работают под постоянной нагрузкой, то они должны обладать высокой адгезионной прочностью, износо- и коррозионной стойкостью, низким коэффициентом трения. Одним из важнейших испытаний материала с покрытием является измерение адгезии покрытия к металлу, т. к. это показатель целостности покрытия. Существует множество подтверждений, что шероховатый межфазный профиль положительно влияет на адгезию, поскольку увеличение площади поверхности, полученной в результате процесса придания шероховатости, означает, что межфазных связей может быть больше.

Кроме того долгосрочная защита от коррозии зависит от целостности покрытия, поэтому преобладающим и правдоподобным предположением является то, что улучшение адгезии продлит срок службы защиты и от коррозии.

Эффективным методом создания развитого рельефа поверхности с регулируемыми параметрами для последующего нанесения функционального покрытия с высокой адгезией является использование компрессионных плазменных потоков (КПП). Целью данной работы являлось исследование влияния режимов воздействия КПП на параметры рельефа поверхности титанового сплава ВТ6.

Образцы сплава BT6 (86.45–90 ат.% Ti, 5.3–6.8 ат.% Al, 3.5–5.3 ат.% V) обрабатывались в газоразрядном магнитоплазменном компрессоре компактной геометрии в атмосфере азота на расстояниях 8–14 см одним, тремя и шестью импульсами. Длительность разряда составляла ~100 мкс. Напряжение на конденсаторной батарее составляло 4 кВ. Изменение расстояния до образца позволяло варьировать плотность энергии (Q), поглощенной поверхностью, в диапазоне 43–23 Дж/см². Исследования параметров рельефа поверхности образцов выполнялись с помощью профилометра MarSufr SD 26. Для изучения процесса эрозии поверхности при плазменном воздействии проводилось измерение массы образцов на аналитических весах RADWAG AS/60/220/C/2/N.

На рис. 1 представлены значения среднего арифметического отклонения профиля R_a, полученные с помощью профилометра. Плазменное воздействие приводит к увеличению этого параметра шероховатости. Можно заметить, что с увеличением количества импульсов при одной плотности поглощенной энергии, значения R_a увеличились. Зависимость от энергии при одном количестве импульсов не является линейной. Как видно из рисунка, изменение режимов воздействия позволяет изменять параметр Ra от 0.7 до 2.8 мкм.



Рисунок 1 – Шероховатость поверхности в зависимости от плотности поглощённой энергии и количества импульсов

Из рисунка 2 видно, что увеличение плотности поглощенной энергии и количества импульсов обусловливает увеличение волнистости поверхности. Параметр Wa меняется от 1,4 до 5,1 мкм.



Рисунок 2 - Волнистость поверхности в зависимости от плотности поглощённой энергии и количества импульсов

Поскольку формирование рельефа поверхности обусловлено растеканием плазмы вдоль поверхности, которое приводит и к эрозии поверхности, были проведены измерения массы образцов до и после воздействия. Согласно полученным данным, количество массы, удаленной с единицы площади поверхности увеличивается с ростом поглощенной энергии и количества импульсов (рисунок 3). Помимо этого, усредненное значение удаленной массы на один импульс также увеличивается с ростом поглощенной энергии. Формирование волнообразного рельефа на поверхности свидетельствует о полном плавлении поверхностного слоя. Можно сделать вывод о механизме эрозии, связанном с гидродинамическим течением расплава под давлением плазменного потока, растекающегося радиально вдоль поверхности, приводящим к выбросу части расплава за пределы образца.



а – для разного количества импульсов; б – приходящееся на один импульс
 Рисунок 3 – Изменение массы, полученное для образцов после обработки КПП

Проведенные исследования показали, что воздействие компрессионными плазменными потоками с различными режимами позволяет изменять параметры рельефа поверхности в широком диапазоне значений.

Список литературы

1. Surface roughness profile and its effect on coating adhesion and corrosion protection. Croll S.G. Progress in Organic Coatings, 148 (2020), art. no. 105847

2. Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. Chhina, Manmeet & Singh, K. Review Materials Science and Engineering (2019): C. 102. 10.1016/j.msec.2019.04.064.

Results of titanium alloy surface morphology investigations after compression plasma flows impact are presented in this work. Plasma flows were generated in nitrogen atmosphere. Dependencies of erosion and parameters of roughness and waviness were found.

Петух Александра Борисовна, студентка 5-го курса физического факультета, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, alya.petukh.01@mail.ru.

Научный руководитель – Черенда Николай Николаевич, кандидат физико-математических наук, доцент, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, cherenda@bsu.by.

УДК 537.525.5

А. А. ПЛЯСУНКОВА

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ ZrN НА БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ

Проведено исследование влияния высокотемпертатурного (до 800 °C) окисления на износостойкость покрытий ZrN, сформированных методом вакуумно-дугового осаждения, на быстрорежущей стали P6M5. Выявлена высокая устойчивость фазового состава, твердости, коэффициента трения покрытий ZrN к окислению на воздухе при температуре до 600 °C, а также их высокая окислительная стойкость по сравнению с P6M5. Показано, что нанесение покрытия ZrN на быстрорежущую сталь позволяет увеличить в 2 раза ее износостойкость при высокоткмпературном отжиге на воздухе.

В процессе использования инструмент из быстрорежущей стали испытывает действие высоких температур, трения, в результате чего с материалом происходят необратимые изменения – износ, коррозия. Для повышения износостойкости и устойчивости к окислению инструмента необхмо дифицировать его поверхность. Эффективным способом улучшения требуемых физических свойств поверхности материалов является нанесение износостойких покрытий. Покрытия позволяют улучшать свойства рабочей поверхности инструмента, не изменяя при этом материал основной конструкции. Материал покрытия должен удовлетворять следующим характеристикам: твердость (влияет на качество обработки материалов или изделий), устойчивость износу и окислению; эти характеристики должны также сохраняться и при высокотемпературных режимах работы. Одними из наиболее перспективных покрытий для повышения стойкости к высокотемпературному окислению являются карбиды и нитриды тугоплавких металлов [1–4]. Метод вакуумно-дугового осаждения позволяет формировать износостойкие, высокотердых покрытия устойкивые к высокотемпературному окислению [1].

Объектами исследования в работе являлись – быстрорежущая сталь P6M5 и покрытие ZrN на подложке из стали P6M5. Покрытия ZrN синтезировались методом нанесения вещества из плазменной фазы в условиях конденсации с ионной бомбардировки. Режимы получения были выбраны следующие: ток горения дуги титанового катода 100 А, потенциал на подложке – 120 В, давление азота в камере – 10^{-1} Па. Тощина сформированных покрытий составила 20 мкм.

Для исследования характеристик стали P6M5 и покрытия ZrN были применены такие методы исследования структуры, как рентгеноструктурный анализ и изучение твердости, трибологические испытания.

Методом рентгеноструктурного анализа исследована структура исходных образцов. Анализ полученных результатов показал, что исходная сталь представляет собой α-Fe (мартенсит) с параметром решетки 0,28738 нм и карбид M₆C с параметром решетки 1,10489 нм. Выявлено также небольшое присутствие фазы Fe₂O₃. Проведенный количественный анализ показал содержание фазы α-Fe – 82 %, M₆C – 16 % и оксида – 2 %. Образование оксида связано с естественным окислением поверхности стали.

Покрытие ZrN представляет собой однофазную систему ZrN с кубеческой решеткой и с параметром решетки 0,45944 нм. Присутствие оксидов циркония не выявлено. Проведенные исследования твердости показали, что твердость стали составляет (275±7) HV, а твердость покрытия ZrN – (2050±50) HV.

Известно, что при отжиге образцов они окисляются (покрываются оксидной пленкой), в результате чего свойства поверхности образцов изменяются. Были проведены исследования образцов, которые подверглись отжигу. Измерения проводились для образцов стали и покрытия состава ZrN, которые подверглись отжигу при температурах 400, 500, 600, 700, 800 °C в течение разных промежутков времени (20, 40 и 80 мин.).

Установлено, что фазовый состав стали P6M5 не меняется. Не формируются новые фазы и не распадаются существующие. Происходит изменение только интенсивности пиков соответствующих оксиду железа Fe_2O_3 . Параметры решеток α -Fe и M_6C уменьшаются как с увеличением времени отжига, так и с ростом температуры отжига. Это связано с процессами термического отжига дефектов в стали. При низких температурах 400–500 °C изменения интенсивности дифракционных пиков оксида железа происходят после 80 мин. Для температур 600, 700, 800 °C уже в первые 20 минут интенсивность процесса окисления значительно возрастает.

Для выявления изменений, связанных с ростом интенсивности дифракционных пиков оксида железа был проведен количественный анализ, который показал, что с увеличением температуры отжига доля оксидной фазы растет, достигает 27 %. Также наблюдается рост доли фазы от времени отжига и при увеличении температуры отжига скорость роста оксидов возрастает. При этом стоит отметить, что доля фазы M₆C практически не меняется. Таким образом, формирование и рост оксидной фазы происходит за счет окисления фазы α-Fe.

Результаты исследования структуры покрытий ZrN от температуры отжига на воздухе свидетельствуют о том, что отжиг на воздухе до температуры 600 °С не приводит к изменению фазового состава покрытия ZrN. Не выявлено формирование новых фаз и распад фазы ZrN. То есть не происходит процесса окисления и формирования оксида циркония. При отжиге свыше 600 °С формируется оксид циркония.

Изменения структуры стали должны оказывать влияние на ее механические свойства, поэтому были проведены исследования твердости отожженных на воздухе образцов стали P6M5 и покрытий ZrN.

При измерениях действующая нагрузка была равна 2 H, размеры диагоналей отпечатков для покрытий ZrN – около 13 мкм, для стали – примерно 35 мкм. Это соответствовало глубине индентирования 1,9 и 5 мкм, соответственно. Результаты измерения твердости стали Р6М5 приведены на рисунке 1*a*.



Рисунок 1 – График зависимости твёрдости стали P6M5 (а) и покрытия ZrN (б) от времени отжига при различных температурах отжига

Твердость представлена в единицах HV. Из рисунка видно, что при температуре отжига 400 °C твердость стали практически не меняется. Это хорошо согласуется с данными полученными методом рентгеноструктурного анализа, согласно которым не происходит значительного роста оксидов при данной температуре. Для температуры 500 °C наблюдается рост твердости после 20 мин. отжига связанный с упрочнением стали P6M5 в результате отпуска, а дальнейшее увеличение времени отжига незначительно уменьшает твердость. Для температуры 600 °C происходит значительный рост твердости стали. Это происходит после отпуска (нагрева и охлаждения) стали благодаря тому, что в процессе отпуска возрастает количество дисперсных карбидных частиц легирующих компонентов, выделяющихся из мартенсита. При этом стоит отметить, что согласно температура 600 °C является максимальной температуры отпуска стали P6M5 при которой наблюдается наибольшее повышение твердости [3]. Увеличение температуры отпуска выше 600 °C приводит к значительному уменьшению твердости стали P6M5. Так, при отжиге при температурах 700 и 800 °C твердость стали уменьшается 5 и 13 % соответственно.

На рисунке 16 представлены зависимости твердости покрытий ZrN от времени отжига. Видно, что твердость покрытия при отжиге в температурном диапазоне 400–600 °C остается постоянной, что хорошо согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа. При температурах 700 и 800 °C твердость покрытия уменьшается на 19–30 %.

Исследования износа покрытий путем сравнения ширины треков показали, что с увеличением температуры треки стали P6M5 становиться менее гладкими, что связано с диспергированием (уменьшение размеров зерен) твердой фазы M_6C (рисунок 2*a*). Это приводит к абразивному износу стали (образование ямок в результате выламывайся мелких и твердых частичек карбидов). Обнаружено, что отжиг приводит к росту в 2 раза ширины трека износа (увеличение износа). При этом увеличение температуры приводит только к небольшому увеличению износа (увеличение ширины трека на 10 %).



Рисунок 2 – Трек трения на стали Р6М5 (а) и покрытии ZrN (б), оттожённых при температуре 600 °С

Исследования треков ZrN после отжига не выявили значительных изменений в характере износа, как видно из рисунка 26. Ширина трека остается практически постоянной. Она возрастает от 70 мкм для исходного покрытия до 81 мкм для температуры 600 °C.

Исследования коэффициента трения стали Р6М5 показали, что увеличение температуры отжига на воздухе и времени отжига приводит к уменьшению коэффициента трения стали. Наибольшие изменения выявлены для температуры 600 °C, что хорошо согласуется с данными по твердости. Для покрытий ZrN коэффициент трения практически не меняется от температуры и времени отжига на воздухе, оставаясь в диапазоне 0,4–0,45.

Результаты экспериментов говорят о том, что механические свойства быстрорежущей стали изменяются под действием высоких температур: происходит окисление, поэтому изменяется фазовый состав поверхностного слоя структуры. На механических характеристиках это отражается следующим образом: изменяется коэффициент трения, однако в то же время структура быстрее изнашивается, чем неотожженная, приблизительно в 2 раза. При нанесении покрытия ZrN удается избежать быстрого изнашивания, так как соединение, которым образовано покрытие, в меньшей степени подвержено окислению, как результат, износ происходит в несколько раз большего промежутка времени.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности формирования покрытий ZrN на быстрорежущей стали P6M5 с целью повышения механических свойств поверхности и защиты стали от окисления при работе в тепературном диапазоне 400–600 °C. Полученные результаты могут быть использованы для повышения эксплуатационных характеристик режущего инструмента.

Список литературы

1. Верещака, А. С. Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями / А. С. Верещака. – М. : Машиностроение, 1993. – 336 с.

2. Surface performances of PVD ZrN coatings in biological environments / C. Ramoul [et al.] // Tribology. Materials, Surfaces & Interfaces. - 2019. - Vol. 13. - P. 12-19.

3. Changing the structure and phase states and the microhardness of the R6M5 steel surface layer after electrolytic-plasma nitriding / B. K. Rakhadilov [et al.] // Eurasian Journal of Physics and Functional Materials. – 2018. – Vol. 2 (3). – P. 259–266.

4. [Electronic resource]. – Mode of access: http://dspace.nbuv.gov.ua/bitstream/handle/123456789/7870/11-Drobyshevskaya. pdf?sequence=1.

The effect of high-temperature (up to 800 °C) oxidation on the wear resistance of ZrN coatings formed by vacuum-arc deposition on R6M5 high-speed steel has been studied. The high resistance of the phase composition, hardness, friction coefficient of ZrN coatings to oxidation in air at temperatures up to 600 °C, as well as their high oxidative resistance compared to P6M5, was revealed. It is shown that the application of a ZrN coating on high-speed steel makes it possible to increase its wear resistance by a factor of 2 during high-temperature annealing in air.

Плясункова Анастасия Александровна, Национальный детский технопарк, Минск, Республика Беларусь, plyasunkova05@mail.ru.

Научный руководитель – *Злоцкий Сергей Владимирович*, кандидат физико-математических наук, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, zlotski@bsu.by.

УДК 535.37:543.632.6:544.536.2

Н. Д. ПРОКОПЕНКО, А. Д. СВЕЧКО, О. Н. ДУДИНОВА, Л. Г. ПЛАВСКАЯ, В. Ю. ПЛАВСКИЙ ФОТОХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НИТРОФУРАНОВЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СИНЕГО СВЕТА

Выполнены исследования фотохимической устойчивости нитрофурановых антисептиков фурацилина и фурасола, способных выполнять функции фотосенсибилизаторов для антимикробной фотодинамической терапии при воздействии излучения синей области спектра. Показано, что облучение водных растворов указанных препаратов светом с длиной волны $\lambda = 405$ нм инициирует их фотодеструкцию. Выявлено, что более устойчивым к действию синего света является фурацилин.

Одной из острейших проблем современной медицины стала устойчивость патогенной микрофлоры к действию антибактериальных и противогрибковых препаратов вследствие выработки микроорганизмами резистентности к ним. В настоящее время в качестве альтернативного, многообещающего метода лечения локализованных инфекций (в том числе обусловленных лекарственно-устойчивыми формами патогенов) рассматривается антимикробная фотодинамическая терапия (АФДТ). Как известно, метод АФДТ основан на воздействии света на воспалительный очаг после его предварительной обработки красителем-сенсибилизатором. При фотовозбуждении сенсибилизатора генерируются активные формы кислорода, оказывающие деструктивное действие на патогены. Однако широкому применению методов АФДТ препятствует отсутствие доступных фотосенсибилизаторов (ФС), разрешенных к применению в медицинской практике. При этом разработка технологии получения новых ФС и их медицинская сертификация – весьма длительная, затратная и сложная процедура.

Ранее сотрудниками Института физики НАН Беларуси было предложено использовать в качестве ФС препараты, разрешенные к применению в медицинской практике, но использующиеся по другому назначению [1–3]. Среди указанных препаратов – широко применяемые в медицинской практике синтетические нитрофурановые антисептики: фурацилин (действующее вещество нитрофурал) и фурасол (фуразидин калия).

Задача настоящей работы — исследование фотохимической устойчивости указанных препаратов и изучение механизма фотофизических и фотохимических процессов, определяющих их фотодеструкцию при воздействии синего света с длиной волны 405 нм, соответствующей длинноволновым полосам спектра поглощения исследуемых нитрофуранов. Интерес к данной проблеме обусловлен тем, что указанные фотосенсибилизаторы при проведении антимикробной фотодинамической терапии должны обеспечить светоиндуцированную гибель патогенов ранее, чем они будут сами разрушены при фотовозбуждении. Исследования выполнены с использованием водорастворимой формы фурацилина и фурасола производства OlainFarm (Латвия).

Структурные формулы указанных фотосенсибилизаторов представлены на рисунке 1.



Рисунок 1 – Структурные формулы фурацилина (а) и фурасола (б)

Исследование закономерностей фотодеструкции препаратов проводили в стандартных спектрофотометрических кюветах с длиной оптического пути 10 мм. Спектры поглощения регистрировали с помощью спектрофотометра SOLAR PB2201 (Республика Беларусь). Источником синего света служил полупроводниковый лазер с длиной волны $\lambda = 405$ нм. Плотность мощности оптического излучения на уровне передней стенки кюветы составляла P = 50 мВт/см², и контролировалась с помощью измерителя PM100D с фотодиодным датчиком S121C (Thorlabs GmbH, Германия).

Спектры поглощения буферных растворов фурацилина и фурасола представлены на рисунках 2, *a*, *б*. Из рисунков следует, что спектры поглощения указанных сенсибилизаторов в буферном растворе характеризуются двумя максимумами: коротковолновым и длинноволновым. При этом коротковолновый максимум спектра поглощения фурацилина расположен при $\lambda_{max1} = 261$ нм, а длинноволновый – при $\lambda_{max2} = 375$ нм. Для фурасола соответствующие максимумы спектра поглощения расположены при $\lambda_{max1} = 261$ нм, а длинноволновый – при $\lambda_{max2} = 375$ нм. Для фурасола соответствующие максимумы спектра поглощения расположены при $\lambda_{max1} = 291$ нм и $\lambda_{max2} = 397$ нм. Следовательно, фурасол характеризуется более длинноволновым поглощением света, чем фурацилин. Излучение с длиной волны 405 нм практически соответствует длинноволновому максимуму спектра поглощения фурацола и длинноволновому склону полосы поглощения фурацилина.

При проведении исследований закономерностей фотодеструкции фурацилина и фурасола их концентрация подбиралась таким образом, чтобы оптическая плотность на длине волны λ = 405 нм составляла D = 0,30.

Из представленных на рисунках 2*a*,*б* данных следует, что облучение препаратов приводит к их частичной фотодеструкции, что подтверждается снижением оптической плотности в каждой из полос поглощения, а также приростом поглощения на самом длинноволновом склоне полос поглощения фурацилина и фурасола.



В качестве параметра, характеризующего фотохимическую устойчивость препаратов, выбрана величина D_0/D , где D_0 и D – оптические плотности растворов в длинноволновом максимуме спектров поглощения до облучения и после облучения в течение заданного времени. Зависимости величины D_0/D от времени облучения водных растворов фурацилина и фурасола представлены на рисунках 3 *а*,*б*. Причем рисунок 3*6* представляет собой начальную стадию (время облучения изменялось в диапазоне 0,5–5 мин.) зависимостей, приведенных на рисунке З*a*.



Рисунок 3 – Изменение величины относительной оптической плотности в максимуме спектра поглощения фурацилина (1) и фурасола (2) в зависимости от времени воздействия лазерного излучения $\lambda = 405$ нм, P = 50 мBT/см². Диапазон изменения t = 0,5-25 мин. (a) и t = 0,5-5 мин. (b)

Как следует из данных рисунка 3a, при длительном воздействии синего света на водные растворы фотосенсибилизаторов фотодеструкция фурасола происходит быстрее, чем фурацилина. Однако на начальном этапе фотохимического процесса (рисунок 3a) более значительные изменения оптической плотности отмечаются для фурацилина, и, что характерно, наблюдаются существенные различия в кинетике светоиндуцированного изменения оптической плотности указанных препаратов. Так, если для фурасола наблюдается практически линейная зависимость $D_0/D = f(t)$ (рисунок 36, кривая 2), то для фурацилина за первые 30 с облучения наблюдается быстрое значительное изменение оптической плотности с последующим выходом на линейную зависимость (рис. 36, кривая 1). По нашему мнению, причиной скачкообразного изменения величины $D_0/D = f(t)$ на начальном этапе воздействия света на растворы фурацилина является быстрая *цис-транс*-фотоизомеризация, характерная для нитрофуранов [4]. Такой быстрый конфигурационный переход по всей видимости сопровождается изменением спектральных характеристик препарата.

Для выяснения механизмов фотохимических процессов, определяющих деструктивное действие синего света на молекулы фурацилина и фурасола, нами исследовано влияние специфических тушителей активных форм кислорода (AФK) на скорость разрушения препаратов при внесении указанных тушителей в растворы перед их облучением. Данные исследования выполнены с использованием следующих тушителей и перехватчиков AФK: пируват натрия (перехватчик перекиси водорода H_2O_2), азид натрия и *L*-гистидин (тушители синглетного кислорода ¹O₂), маннитол (перехватчик гидроксильных радикалов *OH*). Сводные результаты по влиянию тушителей и перехватчиков AФК на скорость разрушения и перехватчиков АФК как гистидин (тушитель синглетного кислорода ¹O₂), маннитол (перехватчик гидроксильных радикалов *OH*). Сводные результаты по влиянию тушителей и перехватчиков AФК на скорость разрушения нитрофурановых препаратов представлены на рисунке 4 *a*,*б*. Из представленных данных следует, что такие тушители и перехватчики AФК как гистидин (тушитель синглетного кислорода), пируват натрия (перехватчик перекиси водорода) и маннитол (перехватчик гидроксильных радикалов) на начальном этапе фотохимического процесса практически не влияют на скорость фотодеструкции нитрофурановых фотосенсибилизаторов.



Рисунок 4 – Влияние тушителей активных форм кислорода: 10 мМ азида натрия, 100 мМ *L*-гистидина, 40 мМ маннитола и 10 мМ пирувата натрия на кинетику фотодеструкции фурацилина (*a*) и фурасола (*б*) лазерным излучением с длиной волны *Д* = 405 нм и плотностью мощности **Р** = 50 мВт/см²

Это может свидетельствовать о неучастии вышеуказанных $A\Phi K$ в процессе светоиндуцированного разрушения фурацилина и фурасола. Неожиданным оказалось, что такой известный тушитель синглетного кислорода как азид натрия не только не замедляет фотохимический процесс, но и значительно его ускоряет (см. рисунок $4a, \delta$). Как показали выполненные исследования, азид натрия образует комплексы в основном состоянии с фурацилином и фурасолом, что подтверждается изменением спектров поглощения препаратов при добавлении в раствор азида. Нельзя исключить, что при фотовозбуждении таких комплексов образуются азидные радикалы. Речь идет о прямом одноэлектронном окислении азид-аниона триплетно возбужденным фурацилином или фурасолом. При этом последующее обесцвечивание производных нитрофурана инициируется взаимодействием их триплетно возбужденных радикалов с молекулярным кислородом.

Согласно литературным данным [4], основным продуктом фоторазложения нитрофуранов является нитрофуральдегид, который также является фотолабильным. При дальнейшем фотолизе нитрофуральдегид образует NO, который легко окисляется до азотистой кислоты. Полученная кислота дополнительно катализирует фотодеградацию исходных нитрофурановых препаратов.

Таким образом, способность нитрофурановых фотосенсибилизаторов фурацилина и фурасола разрушаться под действием синего света следует учитывать при разработке методов антимикробной фотодинамической терапии. С другой стороны, постепенное фотообесцвечивание верхних слоев препарата способствует более глубокому проникновению света в ткань, где локализованы патогенные микроорганизмы.

Список литературы

1. Инновационные методы повышения противомикробной активности антибактериальных препаратов / В. Ю. Плавский [и др.] // Инновационные технологии в медицине. – 2013. – Т. 1. – С. 127–137.

2. Potential of antifungal drugs as photosensitizers / A. V. Mikulich [et al.] // KnE Energy & Physics. - 2018. - P. 223-231.

3. Сенсибилизирующее действие нитрофурановых антисептиков фурацилина и фурасола в отношении микроорганизмов и раковых клеток / В. Ю. Плавский [и др.] // Лазеры в науке, технике, медицине : сб. науч. тр. Т. 33 / под ред. В. А. Петрова. – М. : МНТОРЭС им. А. С. Попова, 2022. – С. 123–127.

4. Edhlund, B. L. Aquatic photochemistry of nitrofuran antibiotics / B. L. Edhlund, W. A. Arnold, K. McNeill // Environ. Sci. Technol. - 2006. - Vol. 40 (17). - P. 5422-5427.

The photochemical stability of the nitrofuran antiseptics furacilin and furasol, capable of performing the functions of photosensitizers for antimicrobial photodynamic therapy, was studied when exposed to blue region of the spectrum. It has been shown that irradiation of aqueous solutions of these preparations with light with a wavelength of $\lambda = 405$ nm initiates their photodegradation. Furacilin was found to be more resistant to blue light.

Прокопенко Ника Дмитриевна, студентка 4-го курса физического факультета, Белорусский государственный университет, Институт физики НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь, pronikasss@gmail.com.

Свечко Алексей Дмитриевич, Институт физики НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь, a.svechko@ifanbel.bas-net.by.

Дудинова Ольга Николаевна, Институт физики НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь, o.n.dudinova@gmail.com.

Плавская Людмила Геннадьевна, Институт физики НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь, a.svechko@ifanbel.bas-net.by.

Научный руководитель – Плавский Виталий Юльянович, кандидат физико-математических наук, Институт физики НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь, v.plavskii@ifanbel.bas-net.by.

УДК 538.91+539.1.04

Н. С. РАГОЖКИН

ВЛИЯНИЕ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПЛОТНОСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТ ТРЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

Представлены результаты исследования влияния УФ-излучения с длиной волны 207 нм на плотность и коэффициент статического и динамического трения эластомеров на основе бутадиен-нитрильного каучука с различной степенью вулканизации. Выявлено, что плотность эластомеров на основе бутадиен-нитрильного каучука увеличивается при облучении УФ-излучением. Обнаружено, что коэффициент статического и динамического трения эластомеров на основе бутадиен-нитрильного каучука уменьшается при облучении УФ-излучением, что указывает на уменьшение интенсивности износа.

В настоящей работе представлены результаты исследования эластомеров на основе бутадиен-нитрильного каучука со степенями вулканизации t₇₀, t₈₀ и t₉₀. Эластомеры облучались ультрафиолетовым излучением в течение 30 мин. Источником УФ-излучения служила эксимерная лампа на основе газовой смеси криптон-бром (KrBr), излучающая ультрафиолетовое излучение с длиной волны 207 нм [1]. Актуальность исследования

Влияние УФ-излучения на плотность и коэффициент трения эластомеров на основе бутадиен-нитрильного каучука обусловлена тем, что эластомеры обладают комплексом достаточно высоких технических свойств такими как прочность, эластичность. Кроме того, эластомеры способны к большим обратимым высокоэластическим деформациями [2; 3].

Плотность эластомеров на основе бутадиен-нитрильного каучука измерялась на весах AND HR-250AZG с точностью до 0,0001 г путем усреднения измеренных значений, с комплектом для измерения плотности AD-1654 Density Determination kit.

Коэффициент трения измерялся на приборе для определения коэффициента трения Labthink MXD-02. Прибор применяется для измерения коэффициента статического и динамического различных материалов, в соответствии со стандартом ISO 8295 [4].

На рисунке 1 представлены результаты исследования влияния УФ-излучения на плотность эластомеров на основе бутадиен-нитрильного каучука.



Рисунок 1 – Плотность эластомеров на основе бутадиен-нитрильного каучука с различными степенями вулканизации, облучённых УФ-излучением

Из рисунка 1 видно, что плотность эластомеров на основе бутадиен-нитрильного каучука увеличивается при облучении УФ-излучением с длиной волны 207 нм. Так, в частности плотность необлученных (к.о.) эластомеров со степенью вулканизации t₇₀ равна 1,267 г/см³, а у облученных УФ-излучением равна 1,275 г/см³. Увеличение плотности эластомеров при облучении УФ-излучением может указывать на уменьшение их эластичности.

В таблице 1 представлены результаты исследования влияния УФ-излучения на коэффициент статического и динамического трения эластомеров на основе бутадиен-нитрильного каучука с различными степенями вулканизации.

Из таблицы 1 видно, что коэффициент статического и динамического трения эластомеров на основе бутадиен-нитрильного каучука уменьшается при облучении УФ-излучением. Так, в частности, коэффициент динамического трения эластомеров на основе бутадиен-нитрильного каучука со степенью вулканизации t₇₀ равен 0,897, а облученного УФ-излучением равен 0,772.

Таблица 1 – Коэффициент динамического и статического трения эластомеров на основе бутадиен-нитрильного каучука со степенями вулканизации t₇₀, t₈₀ и t₉₀, облучённых УФ-излучением

	Степень вулканизации								
Коэффициент трения		к.о.		обл.					
	t ₇₀	t ₈₀	t ₉₀	t ₇₀	t ₈₀	t ₉₀			
Статический	0,347	0,198	0,211	0,232	0,179	0,078			
Динамический	0,897	0,666	0,619	0,772	0,570	0,572			

Таким образом, при облучении эластомеров на основе бутадиен-нитрильного каучука УФ-излучением уменьшается коэффициент статического и динамического трения, что может указывать на уменьшение интенсивности износа эластомеров. Увеличение плотности при облучении УФ-излучением указывает на уменьшение эластичности эластомеров на основе бутадиен-нитрильного каучука.

Список литературы

1. Рагожкин, Н. С. Влияние рентгеновского излучения на структуру и плотность резин / Н. С. Рагожкин, Н. Г. Валько, А. В. Касперович, В. В. Боброва // Нефтегазохимия – 2022 : материалы V междунар. науч.-техн. форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке, Минск, 2–4 нояб. 2022 г. – Минск : БГТУ, 2022. – С. 94–95.

2. Валько, Н. Г. Иследование влияния рентгеновского излучения на степень кристалличности эластомеров / Н. Г. Валько, Д. Д. Ван дер Вел, В. А. Книга, А. В. Касперович // Нефтехимия – 2020 : материалы III междунар. науч.-техн. форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке. Минск, 2–3 дек. 2020. – Минск : БГТУ, 2020. – С. 162–164.

3. Valko, N. Influence of x-ray irradiation on strength characteristics of special purpose elastomers / N. Valko, A. Kasperovich // Abstract of 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects, Tomsk, September 14–26. – Tomsk, 2020. – P. 479.

4. ISO 8295-1986. International standard.Plastics – film and sheeting – Determination of the coefficients of friction. – Swedish standards institution, 1996. – 6 p.

The results of studying the effect of UV radiation with a wavelength of 207 nm on the density and coefficient of static and dynamic friction of elastomers based on nitrile rubber with different degrees of vulcanization are presented. It was found that the density of elastomers based on nitrile rubber increases upon exposure to UV radiation. It has been found that the coefficient of static and dynamic friction of elastomers based on nitrile rubber decreases upon exposure to UV radiation, which indicates a decrease in wear intensity.

Рагожкин Николай Сергеевич, магистрант 2-го курса физико-технического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, ragozhkin.99@mail.ru.

Научный руководитель – Валько Наталья Георгиевна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики физико-технического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, n.valko@grsu.by.

УДК 621.315.592

А. Ш. РАЗЗОКОВ

СЛОЖНЫЕ ТВЁРДЫЕ РАСТВОРЫ (Ge₂)_{1-x}(ZnSe)_x, (Ge₂)_{1-x-y}(GaAs)_x(ZnSe)_y

Показана возможность выращивания твердых растворов $(Ge_2)_{1-x}(ZnSe)_x$, $(Ge_2)_{1-x-y}(GaAs)_x(ZnSe)_y$, на подложках GaAs и Ge методом жидкофазной эпитаксии из ограниченного оловянного раствора-расплава при температурном интервале начала кристаллизации для $(Ge_2)_{1-x}(ZnSe)_x$ от Th.к. = 600 °C до Th.к. = 750 °C и для $(Ge_2)_{1-x-y}(GaAs)_x(ZnSe)_y$: от Th.к. = 640 °C до Th.к. = 720 °C с наименьшими плотностями дислокаций.

Для создания полупроводниковых приборов, часто используют гетероструктуры на основе сложных твердых растворов относящихся к классу элементов IV группы периодической системы C^{IV} и химический соединений $A^{II}B^V$, $A^{II}B^{VI}$. Преимущество многокомпонентных твердых растворов состоит в возможности сохранения кристаллически совершенной структуры, при плавном и незначительном изменении вдоль направления роста периода кристаллической решетки *a* пленок и изменении ширины запрещенной зоны $E_g[1]$.

При выращивании многокомпонентных твердых растворов из жидкой фазы наиболее существенный вклад в дефектообразование вносят следующие факторы: различие периодов решеток Δa и КТР $\Delta \alpha$, сопрягающихся на границе материалов, а также наследование дефектов подложки. На дефектах происходит рассеивание носителей заряда, что значительно ухудшает характеристики полупроводниковых приборов, изготовленных на их основе.

Нами были выращены эпитаксиальные пленки твердого раствора $(Ge_2)_{1-x}(ZnSe)_x$, $(Ge_2)_{1-x-y}(GaAs)_x(ZnSe)_y$, на подложках GaAs и Ge методом жидкофазной эпитаксии из ограниченного оловянного раствора-расплава при температурном интервале начала кристаллизации (Th.k.): для $(Ge_2)_{1-x}(ZnSe)_x$ от Th.k.= 600 °C до Th.k.= 750 °C и для $(Ge_2)_{1-x-y}(GaAs)_x(ZnSe)_y$: от Th.k.= 640 °C до Th.k. = 720 °C, описанной по методике [2].

Полученные экспериментальные данные показали, что плотность дислокаций (N_D) выращенных полупроводниковых твердых растворов $(Ge_2)_{1-x}(ZnSe)_x$, $(Ge_2)_{1-x-y}(GaAs)_x(ZnSe)_y$ зависит от всех технологических параметров: от температуры роста, скорости принудительного охлаждения, ориентации и чистоты подложек, типа растворителя. Поэтому эксперименты проводились в разных T_{HK} , с целью уменшить плотности дислокаций. С наименьшими плотностями дислокаций ($8\cdot10^3 \div 6\cdot10^4$ cm⁻²), получен на границе подложки-пленки, при режиме $T_{HK} = 620$ °C для $(Ge_2)_{1-x}(ZnSe)_x$, $T_{HK} = 660$ °C для $(Ge_2)_{1-x-y}(GaAs)_x(ZnSe)_y$.

Эти экспериментальные результаты можно применять при выращивании твёрдых растворов (Ge₂)₁. _x(ZnSe)_x, (Ge₂)_{1-x-y}(GaAs)_x(ZnSe)_y на подложке Ge, GaAs с наименьшими плотностями дислокациями с заданными электрофизическими параметрами при изготовлении приборов на их основе.

Электрофизические исследования гетероструктур nGaAs-p(Ge₂)_{1-x}(ZnSe)_x, nGaAs-p(Ge₂)_{1-x-y}(GaAs)_x(ZnSe)_y показали их перспективность для решения прикладных задач. С использованием холловских измерений были определены электрофизические параметры пленки при температуре 300К (таблица 1).

Зависимость фоточувствительности гетероструктуры nGaAs-p(Ge₂)_{1-x}(ZnSe)_x, nGaAs-p(Ge₂)_{1-x-y}(GaAs)_x(ZnSe)_y от энергии падающих квантов получена в фотодиодном режиме. Контакты были изготовлены со стороны подложки и пленки. Освещение осуществлялось со стороны пленок. Спектральная зависимость фоточувствительности nGaAs-p(Ge₂)_{1-x}(ZnSe)_x, nGaAs-p(Ge₂)_{1-x-y}(GaAs)_x(ZnSe)_y гетероструктуры имеет широкую полосу спектра в диапазоне от 0,95 эВ до 2,02 эВ и от 0,9 эВ до 2,2 эВ, соотоветственно.

Таблица 1 – Некоторые электрофизические параметры твёрдых растворов $(Ge_2)_{1-x}(ZnSe)_x$, $(Ge_2)_{1-x-y}(GaAs)_x(ZnSe)_y$

Образец	Тип проводимости	Удельное сопротивление ρ(Ω·cm)	Концентрация носителей заряда p(cm ⁻³⁾ .	Подвижность носителей заряда µ _p (cm ² /V·s)	
$(Ge_2)_{1-x}(ZnSe)_x,$	р	0.5÷3	$10^{18} \div 2 \cdot 10^{19}$	20÷45	
(Ge ₂) _{1-x-y} (GaAs) _x (ZnSe) _y	р	0.2÷5	$10^{17} \div 2 \cdot 10^{18}$	15÷30	

Список литературы

1. Алфимова, Д. Л. Выращивание и свойства изопараметрических гетероструктур / Д. Л. Алфимова, Л. С. Лунин, М. Л. Лунина, Д. А. Арустамян, А. Е. Казакова, С. Н. Чеботарев // ФТП. – 2017. – Т. 51, вып. 10. – С. 1426–1433.

2. Saidov, A. S. Growth and Morphological Study of Graded- Gap Si-Si_{1-x}Ge_x-GaAs Structures / A. S. Saidov, A. Sh. Razzokov // Crystallography Reports. – 2022. – Vol. 67, № 2. – P. 301–305. – DOI: 10.1134/S1063774522020146.

The conditions for the optimal technological growth of the film $(Ge_2)_{1-x}(ZnSe)_x$, $(Ge_2)_{1-x-y}(GaAs)_x(ZnSe)_y$ and structures nGaAs-p $(Ge_2)_{1-x}(ZnSe)_x$, nGaAs-p $(Ge_2)_{1-x-y}(GaAs)_x(ZnSe)_y$ were installed based on them. Some electrophysical and photoelectric properties of the grown solid solutions and heterostructures have been studied.

Раззоков Алижон Шоназарович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики, Ургенчский государственный университет, Ургенч, Узбекистан, razzokov.a@bk.ru.

УДК 531.19;538.911

А. А. РОГАЧ, А. А. КУЛЕШ, В. А. ЯЗЕНОК РАЗРАБОТКА КОМПЬЮТЕРНОЙ ПРОГРАММЫ ДЛЯ РАСЧЁТА СТРУКТУРНЫХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ С УЧЁТОМ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ РЕЛАКСАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ

В исследованиях используются статистические уравнения и формулы для неоднородных многокомпонентных молекулярных систем, полученные в рамках двухуровневого статистического метода, который является симбиозом метода коррелятивных функций Боголюбова – Борна – Грина – Кирквуда – Ивона (ББГКИ), метода условных распределений Ротта и метода термодинамических функционалов плотности.

Двухуровневый статистический метод [1; 2], который ранее применялся для описания равновесных свойств однородных макроскопических систем, в данной работе используется для разработки компьютерной программы расчета структурных и термодинамических параметров неоднородных систем, в частности сферических наночастиц. Он базируется на совместном использовании метода коррелятивных функций Боголюбова – Борна – Грина – Кирквуда – Ивона (ББГКИ), метода условных распределений Ротта [3] и метода термодинамических потенциалов, которые в случае неоднородных систем являются функционалами поля плотности среды. Двухуровневый молекулярно-статистический подход позволяет реализовать учет неоднородного распределения чисел заполнения n_i микроячеек объемами ω_i (i = 1, 2, ..., M), на которые в соответствии с основной идеей метода условных распределений Л. А. Ротта мысленно разделен весь объем И системы. Эти ячейки образуют гипотетическую кристаллическую решетку, причем их форма и размеры претерпевают существенные изменения вблизи границ наночастиц. При этом используется F₁₁-приближение, учитывающее множество наиболее вероятных состояний конденсированной системы из N молекул в объеме V, где в каждой микроячейке может содержаться не более одной частицы. Количество микроячеек М превышает число N частиц в наночастице так, что некоторые микроячейки с определенной вероятностью могут быть вакантными. В результате средние числа заполнения ячеек меньше единицы, а поле их распределения по объему отражает неоднородность распределения плотности наночастицы.

В процессе последовательной реализации двухуровневого статистического подхода ранее получена замкнутая система интегральных уравнений, решение которой определяет одночастичные потенциалы средних сил φ_{ij} , которые описывают взаимодействие выделенной молекулы конденсированной среды в ячейке ω_i с другими молекулами, статистически распределенными в ячейках ω_j . Центры этих ячеек образуют соответствующую гипотетическую кристаллическую решетку – регулярную для однородных и нерегулярную для неоднородных макроскопических систем или систем из малого числа атомов или молекул (кластеров), представителями которых и являются наночастицы. В случае неоднородных систем одночастичные потенциалы φ_{ij} являются функциями радиус-векторов \vec{q}_i и одновременно функционалами по отношению к унарному полю чисел заполнения n_k , т. е. $\varphi_{ij} = \varphi_{ij}(\vec{q}_i, \{n_k\})$ (*i*, *j*, *k* = 1, 2, ..., *M*).

В данной работе и последующих расчетах будем учитывать корреляцию при заполнении всевозможных пар ячеек в объеме сферических наночастиц. Потенциалы средних сил таких наночастиц являются функционалами от искомого радиального поля унарной плотности, т. е. чисел заполнения n_l (l – номер координационной сферы относительно центра наночастицы, l = 1, 2, ..., L).

Для наночастицы, являющейся однокомпонентной системой с вакансиями, интегральное уравнение для потенциалов средних сил запишем в следующем виде:

$$f_{ij}(\vec{q}_i, \{n_l\}) = \frac{n_{ij}^{aa}}{n_i} f_{ij}^{(a)}(\vec{q}_i, \{n_l\}) + \frac{n_{ij}^{av}}{n_i} f_{ij} \{n_l\}.$$
(1)

Здесь $f_{ij}(\vec{q}_i, \{n_i\}) = \exp\{-\beta \varphi_{ij}(\vec{q}_i, \{n_i\})\}, \beta = 1 / \theta, \theta = kT, n_{ij}^{\mu\nu} - двухъячеечные числа заполнения пар ячеек с номерами$ *i*и*j*, которые определяют вероятность того, что частица сорта µ гипотетической двухкомпонентной системы, состоящей из реальных молекул и вакансий, находится в ячейке с номером*i*, а другая частица сорта ν находится в ячейке с номером*j*(*i*,*j*= 1, 2, ...,*M* $), <math>\mu$, $\nu = a$, ν (*a* – для реальных молекул, ν – для вакантных ячеек, в которых находятся квазичастицы, невзаимодействующие между собой и с реальными молекулами сорта *a*).

Вспомогательные функционалы $f_{ij}^{(a)}(\vec{q}_i, \{n_l\})$ и $f_{ij}\{n_l\}$ из выражения (1) рассчитываются в результате усреднения, выполняемого с помощью вспомогательных унарных функций $\hat{F}_{11}^*(\vec{q}_j)$ и $\hat{F}_{11}^*(\vec{q}_i)$ соответственно:

$$f_{ij}^{(a)}(\vec{q}_{i}, \{n_{i}\}) = \int_{\omega_{i}} \exp\left\{-\beta \Phi\left(\left|\vec{q}_{i}-\vec{q}_{j}\right|\right)\right\} \hat{F}_{11}^{*}(\vec{q}_{j}) d\vec{q}_{j},$$
(2)

$$f_{ij}\{n_i\} = \int_{\omega_i} \exp\{-\beta \varphi_{ij}(\vec{q}_i, \{n_i\})\} \hat{F}_{11}^*(\vec{q}_i) d\vec{q}_i,$$
(3)

где $\Phi(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|)$ – парный потенциал взаимодействия двух частиц, находящихся в двух разных ячейках с номерами *i* и *j* (\vec{q}_i и \vec{q}_j – радиус-векторы частиц). Вспомогательная нормированная на единицу унарная функция $\hat{F}_{11}^*(\vec{q}_i)$ распределения молекулы в ячейке ω_i выражается через искомые одночастичные потенциалы средних сил φ_{ik} и определяется следующим выражением:

$$\hat{F}_{11}^{*}(\vec{q}_{i}) = \frac{\exp\left\{-\beta \sum_{k\neq i,j}^{M} \varphi_{ik}(\vec{q}_{i}, \{n_{i}\})\right\} d\vec{q}_{i}}{\int_{\omega_{i}} \exp\left\{-\beta \sum_{k\neq i,j}^{M} \varphi_{ik}(\vec{q}_{i}, \{n_{i}\})\right\} d\vec{q}_{i}}.$$
(4)

Функция $\hat{F}_{11}^{*}(\vec{q}_{i})$ рассчитывается аналогично.

Двухъячеечные числа заполнения всевозможных пар ячеек определяются следующими соотношениями [2]:

$$n_{ij}^{aa}\{n_{i}\} = n_{i} - n_{ij}^{av}\{n_{i}\},$$
(5)

$$n_{ij}^{av}\{n_i\} = \frac{1}{2A_{ij}} \left\{ \left[(n_i - n_j)A_{ij} - 1 \right] + \sqrt{\left[(n_i - n_j)A_{ij} - 1 \right]^2 + 4n_i(1 - n_j)A_{ij}} \right\},\tag{6}$$

$$A_{ij} = f_{ij}^{(a)} \{n_l\} - 1, \tag{7}$$

$$f_{ij}^{(a)}\{n_l\} = \int_{\omega_l} f_{ij}^{(a)}(\vec{q}_i, \{n_l\}) \hat{F}_{11}(\vec{q}_i) d\vec{q}_i.$$
(8)

Из физических соображений ясно, и это подтверждается структурой уравнений (1), что в связи с короткодействующим межмолекулярным потенциалом $\Phi(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|)$ все потенциалы средних сил φ_{ij} в неоднородной среде должны наиболее сильно зависеть от плотности в ближайших ячейках, окружающих выделенную пару ячеек ω_i и ω_j .

В связи с этим достаточно учесть зависимость потенциалов $\phi_{ij}(\vec{q}_i, \{n_l\})$ только от чисел заполнения в ячейках ω_i , ω_j , а в численных расчетах при выполнении суммирования по $k \neq i, j$ в формуле (4) можно ограничиться вкладами от взаимодействия с ячейками, принадлежащими первым трем концентрическим координационным сферам (l = 1, 2, 3) с центрами в центре ячейки ω_i .

На основе общих статистических уравнений и соотношений (1)–(8), полученных в рамках двухуровневого статистического метода описания свойств неоднородных систем, составили замкнутую систему уравнений, описывающих микро-, макроструктуру и термодинамические характеристики кристаллической наночастицы с искомым неоднородным радиальным профилем плотности. Поле плотности в используемом методе задается соответствующим полем чисел заполнения ячеек, принадлежащих координационным сферам с центрами, совпадающими с центром сферической наночастицы.

Основная трудность практической реализации этого подхода связана с тем обстоятельством, что функционал свободной энергии неоднородной системы зависит от искомого профиля плотности, т. е. набора чисел заполнения n_l неявно, через потенциалы средних сил φ_{ij} , которые можно рассчитать только численно, в процессе решения достаточно сложной системы интегральных уравнений (1)–(8). Поэтому далее воспользовались предложенной ранее методикой усреднения парного межмолекулярного потенциала Леннард-Джонса (уравнение (2)) и других потенциалов (выражения (3), (8)) для системы в кристаллическом состоянии [4], для которого вспомогательные унарные функции распределения \hat{F}_{11}^* имеют четко выраженную локализацию в окрестности узлов кристаллической решетки. Суть этой методики состоит в том, чтобы усреднение соответствующих функций проводить по областям локализации функций распределения в виде шаров с радиусами b_l , внутри которых аппроксимированные унарные функции \hat{F}_{11}^* считаются постоянными. Эти радиусы связаны со среднеквадратичными отклонениями σ_p молекул от узлов, принадлежащих координационным сферам с номерами p относительно центра наночастицы (p = 1, 2, ..., P).

В результате макроструктура сферической наночастицы с неоднородным радиальным профилем плотности описывается дискретными наборами чисел заполнения n_p и радиусов b_p сфер. Поэтому искомые потенциалы средних сил φ_{ij} окажутся зависящими от значений чисел n_p и радиусов b_p сфер в ячейках, центры которых принадлежат соответствующим координационным сферам. Учитывая вышесказанное, выпишем все соотношения и уравнения, образующие замкнутую систему интегральных и алгебраических уравнений, для решения которой разрабатывается компьютерная программа с привлечением пакета Mathcad.

Функционалы энтропии *S*, внутренней энергии *U* и свободной энергии *F* сферической наночастицы определяются по следующим формулам [5; 6]:

$$S\{n_p\} = -\sum_{p=1}^{p} Z_p(n_p \ln n_p + (1 - n_p) \ln(1 - n_p) + \sum_{\substack{j=1\\j \neq p}}^{J} n_p n_j g_{pj} \ln g_{pj}),$$
(9)

$$U\{n_{p}\} = \sum_{p=1}^{P} Z_{p} \sum_{\substack{j=1\\j \neq p}}^{J} (n_{p} n_{j} g_{pj} \psi(b_{p}, r_{pj}, b_{j})),$$
(10)

$$F\{n_p\} = U\{n_p\} - \Theta S\{n_p\}.$$
⁽¹¹⁾

Здесь Z_p – число узлов, принадлежащих координационной сфере с номером p; J = 42 – число узлов, принадлежащих трем координационным сферам с центрами, совпадающими с центром ячейки ω_p , по узлам которых выполняется суммирование в уравнениях (9), (10).

С помощью двухуровневого статистического метода составлена полная система интегральных и алгебраических уравнений, решение которой позволяет рассчитывать структурные характеристики, функционалы энтропии, внутренней и свободной энергий сферических кристаллических наночастиц с заданным радиальным профилем плотности.

На основе разработанной методики итерационного решения системы интегральных уравнений для потенциалов средних сил разрабатывается компьютерная программа расчета структурных и термодинамических характеристик кристаллической сферической наночастицы с искомым неоднородным радиальным профилем плотности, что свидетельствует о пространственной релаксации кристаллической решетки.

Список литературы

1. Наркевич, И. И. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред : дис. ... д-ра физ.-мат. Наук / И. И. Наркевич. – СПб., 1993. – 223 с.

2. Наркевич, И. И. Интегральное уравнение для потенциалов средних сил и свободная энергия однокомпонентной неоднородной системы в рамках двухуровневого молекулярно-статистического метода / И. И. Наркевич / Труды БГТУ. Сер. 3, Физ.-мат. науки и информатика. – 2017. – № 1. – С. 32–38.

3. Ротт, Л. А. Статистическая теория молекулярных систем / Л. А. Ротт. – М. : Наука, 1979 – 280 с.

4. Наркевич, И. И. Двухуровневое молекулярно-статистическое изучение структуры и термодинамических характеристик однородных макроскопических систем и сферических наночастиц / И. И. Наркевич, Н. Т. Квасов, Е. Ю. Козич // Труды БГТУ. Сер. 3, Физ.-мат. науки и информатика. – 2016. – № 6. – С. 61–65.

5. Наркевич, И. И. Численно-аналитический расчет микроскопического распределения центров коллоидных частиц в макроскопически однородном водном растворе / И. И. Наркевич, Е. В. Фарафонтова, Д. Е. Зубрицкий // Труды БГТУ. Сер. 3, Физ.-мат. науки и информатика. – 2018. – № 2. – С. 47–51.

6. Наркевич, И. И. Разработка компьютерной программы для расчета структурных и термодинамических характеристик кристаллических наночастиц разных размеров / И. И. Наркевич, Е. В. Фарафонтова / Труды БГТУ. Сер. 3, Физ.мат. науки и информатика. – 2019. – № 2. – С. 34–39.

On the basis of the developed method of averaging the Lennard – Jones potential, a complete system of integral and algebraic equations has been compiled, whose solution allows calculating the entropy functionals, the internal and free energies of spherical nanoparticles. A computer program has been developed for calculating the structural and thermodynamic characteristics of a crystalline spherical nanoparticle with the desired inhomogeneous radial density profile, and its parameters are calculated at a given temperature.

Рогач Алеся Александровна, студентка 4-го курса, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь, alesarogac10@gmail.com.

Кулеш Алексей Александрович, студент, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь.

Язенок Валерия Андреевна, студентка, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь.

Научный руководитель – Фарафонтова Елена Валерьевна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь, farafontova@belstu.by.

УДК 537.876;535.36

М. Г. РОМАНОВИЧ, А. В. НОВИЦКИЙ

РАССЕЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ЦИЛИНДРИЧЕСКИ СИММЕТРИЧНЫМИ МНОГОСЛОЙНЫМИ СТРУКТУРАМИ С ЭФФЕКТИВНЫМИ МАТЕРИАЛЬНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ

Исследуется рассеяние электромагнитного излучения цилиндрически симметричными многослойными структурами, составленными из немагнитных изотропных материалов. Приводится сравнение рассеяния на многослойном цилиндре и однородных цилиндрах с параметрами эффективной среды для приближения эффективной среды цилиндрической эффективной средой и приближения эффективной среды плоскослоистой эффективной средой.

Приближение эффективной среды позволяет описывать макроскопические свойства метаматериалов – композитных материалов, которые не встречаются в природе и обладают исключительными электромагнитными (акустическими) свойствами.

Применение операторного подхода, разработанного в [1–2], при построении теории эффективной среды позволило установить алгоритм последовательных приближений. Идея операторной теории эффективной среды для описания взаимодействия электромагнитных волн с цилиндрически симметричными слоистыми структурами была предложена нами в [3].



Рисунок 1 – (а) цилиндрически симметричная многослойная структура, составленная из немагнитных изотропных материалов, каждый слой характеризуется тензором диэлектрической проницаемости $\widehat{\mathbb{B}}_{i} = \mathbb{E}_{i} \widehat{\mathbb{I}}$ и тензором магнитной проницаемости $\widehat{\mathbb{H}}_{i} = \widehat{\mathbb{I}}, i = \underbrace{0, N+1}_{i}$ (i = 0 – характеристика сердечника цилиндра, i = N + 1 – характеристика среды, в которой находится цилиндрическая структура). (b) гомогенизированный аналог многослойной структуры,

характеризующийся материальными параметрами 🗟 _{eff} и µ_{eff}.

Точная замена исходной многослойной системы (Layered System – LS) (рис. 1*a*) её гомогенизированным аналогом (рис. 1*b*) приводит к тому, что многослойная и эффективная структуры оказываются неотличимы друг от друга, поскольку создают одинаковое рассеянное электромагнитное поле. Это условие выражается в равенстве эволюционного оператора эффективной среды эволюционному оператору №-слойной системы [4]:

$$\Omega_{eff} = \Omega_{r_0}^{r_N} = \Omega_{r_{N-1}}^{r_N} \Omega_{r_{N-2}}^{r_{N-1}} \cdot \dots \cdot \Omega_{r_0}^{r_1}, \tag{1}$$

а собственно эволюционный оператор отражает пространственную эволюцию электромагнитного поля. Так, оператор Ω_a^r позволяет нам определять тангенциальные компоненты поля в любой точке *r*, если нам известно поле в точке *a*: $W(r) = \Omega_a^r W(a)$ [5].

Эволюционный оператор также представим в виде борновского приближения **11**-го порядка по малому параметру **k**₀:

$$\Omega(r) = \hat{1} + ik_0 \int_a^R M(r)dr + (ik_0)^2 \int_a^R M(R') \int_a^{R'} M(r)drdR' + \cdots,$$
(2)

С учётом (1)-(2) для нулевого приближения справедливо:

$$\int_{\tau_0}^{\tau_{N^*}} M_{eff}(r) dr = \sum_{i=0}^{N-1} \left[\int_{\tau_0}^{\tau_{n+1}} M_{i+1}(r) dr \right].$$
(3)

Решением (3) является набор материальных параметров негиротропной немагнитной ($\mu_{eff} = 1$) анизотропной эффективной среды, который можно использовать в качестве нулевого приближения для цилиндрически симметричных многослойных структур (Cylindrical Effective Medium – CEM). Нами были выделены два случая распространения излучения [3]:

1. Вдоль образующей цилиндра:

$$\begin{split} \varepsilon^{CEM(0)}_{\gamma\gamma} = & \frac{\prod_{i=1}^{N} \varepsilon_i}{\sum_{j=1}^{N} \left[\rho_j (\prod_{k=1, k\neq j}^{N} \varepsilon_k) \right]} \\ \varepsilon^{CEM(0)}_{\varphi\varphi} = & \varepsilon^{(0)}_{zz} = \sum_{j=1}^{N} \rho_j \varepsilon_j. \end{split}$$

2. В поперечном сечении цилиндра:

$$\begin{split} \boldsymbol{\varepsilon}_{rr}^{\rm \scriptscriptstyle CEM(0)} &= \frac{\prod_{i=0}^{N} \ \boldsymbol{r}_{i}}{\sum_{j=0}^{N-1} \ \left[\boldsymbol{\rho}_{j+1}^{\prime} (\prod_{k=0, k\neq j, k\neq j+1}^{N} \ \boldsymbol{r}_{k}) \right]}, \\ \boldsymbol{\varepsilon}_{\boldsymbol{\varphi}\boldsymbol{\varphi}}^{\rm \scriptscriptstyle CEM(0)} &= \boldsymbol{\varepsilon}_{zz}^{\rm \scriptscriptstyle CEM(0)} = \sum_{j=1}^{N} \ \boldsymbol{\rho}_{j} \, \boldsymbol{\varepsilon}_{j} \,, \end{split}$$

где $\boldsymbol{\rho}_m = \frac{r_m - r_{m-4}}{r_N - r_0}, \, \boldsymbol{\rho}_m^{\prime} = \boldsymbol{\rho}_m \, \frac{r_0 r_N}{\varepsilon_m}, \, m = \underline{1, N}.$
Приближение эффективной среды для плоскослоистой среды (Planar Effective Medium – PEM) [4] часто применяется и для криволинейных слоев, тогда материальные параметры эффективной среды в нулевом приближении вычисляются следующим образом:

$$\varepsilon_{rr}^{PEM(0)} = \left(\sum_{j=1}^{N} \frac{\rho_j}{\varepsilon_j}\right)^{-1},$$

 $\varepsilon_{aa}^{PEM(0)} = \varepsilon_{zz}^{PEM(0)} = \sum_{j=1}^{N} \rho_j \varepsilon_j$

На рис. 2. даётся сравнение нулевого приближения СЕМ, РЕМ и точного решения для двухслойной системы ($r_1 = 0.8$, $\varepsilon_1 = 2.1$, $r_2 = 1.3$, $\varepsilon_2 = 2.3$) с сердечником $r_0 = 0.3$, $\varepsilon_0 = 1.7$. Видно, что приближение цилиндрической эффективной среды несколько точнее описывает многослойную структуру для углов рассеяния [75, 180].



Рисунок 2 – Дифференциальное сечение рассеяния в зависимости от угла рассеяния

На рис. 3 даётся сравнение нулевого приближения СЕМ, РЕМ и точного решения для периодической многослойной структуры ($d_1 = 0.4$, $\varepsilon_1 = 2.1$, $d_2 = 0.3$, $\varepsilon_2 = 3$ – параметры двухслойной элементарной ячейки) с сердечником $v_0 = 0.2$, $\varepsilon_0 = 1.3$ состоящей из n = 2 элементарных ячеек.



Рисунок 3 – Дифференциальное сечение рассеяния в зависимости от угла рассеяния при n = 2

Диэлектрическая цилиндрически симметричная многослойная структура, составленная из немагнитных изотропных слоёв, в нулевом приближении операторного подхода в теории эффективной среды соответствует однородному анизотропному диэлектрику.

Список литературы

1. Novitsky A. V. Operator matrices for describing guiding propagation in circular bianisotropic fibres / A. V. Novitsky, L. M. Barkovsky // Journal of Physics A: Mathematical and General. – 2004. – Vol. 38, №. 2. – C. 391.

2. Барковский, Л. М. Операторные методы описания оптических полей в сложных средах / Л. М. Барковский, А. Н. Фурс. – Минск : Беларуская навука, 2003.

3. Романович, М. Г. Расчёт материальных параметров цилиндрически симметричных многослойных структур в рамках операторной теории эффективной среды / М. Г. Романович, А. В. Новицкий // Актуальные проблемы физики, электроники и энергетики [Электронный ресурс] : электрон. сб. ст. I междунар. науч.-практ. конф., Новополоцк, 27–28 окт. 2022 г. – Новополоцк: ПГУ им. Евфросинии Полоцкой., 2023. – С. 58–64.

4. Popov, V. Operator approach to effective medium theory to overcome a breakdown of Maxwell Garnett approximation / V. Popov, A. V. Lavrinenko, A. Novitsky // Physical Review B. – 2016. – Vol. 94, №. 8. – C. 085428.

5. Novitsky, A. V. Matrix approach for light scattering by bianisotropic cylindrical particles / A. V. Novitsky // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2007. – Vol. 19, № 8. – C. 086213.

In this work scattering of electromagnetic radiation by cylindrical symmetric multilayered structures (composed of nonmagnetic isotropic materials) was considered. Scattering by multilayered cylinder and by homogeneous cylinders with effective material parameters in cylindrical effective medium approach and in planar effective medium approach were shown.

Романович Милена Геннадьевна, студентка 5-го курса физического факультета, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, milenaromanovitch@yandex.by.

Научный руководитель – Новицкий Андрей Викторович, доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой физической оптики и прикладной информатики, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, Novitsky@bsu.by.

УДК 552.57:543.429.22

А. К. СИДОРСКАЯ ДИАГНОСТИКА МЕТОДОМ ЭПР КАМЕННЫХ УГЛЕЙ РАЗНОГО ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Исследование парамагнитных свойств разных углей методом ЭПР позволяет осуществлять экспресс-контроль за содержанием углерода в угле, прогнозировать его свойства и осуществлять модификацию с целью повышения его энергетических свойств в ряду метаморфизма, а также выяснить, какие факторы влияют пожарную опасность углей. По фактору спектроскопического расщепления можно будет достаточно точно проводить диагностику энергетической ценности добываемого из недр земли угольного сырья, не подвергая пробу разрушению.

Каменный уголь имеет различные технологические и генетические характеристики, что дает возможность применять его как в качестве топлива, так и в других сферах. Однако каменный уголь, особенно с высоким содержанием летучих компонентов, довольно легко возгорается. Исследование парамагнитных свойств углей позволяет выяснить, какие факторы влияют на их пожарную опасность.

Исследуя парамагнитные свойства разных углей методом ЭПР, можно осуществлять экспресс-контроль за содержанием углерода в угле, прогнозировать его свойства и осуществлять модификацию с целью повышения его энергетических свойств в ряду метаморфизма. Электронный парамагнитный резонанс обуславливается присутствием неспаренных электронов в анализируемом веществе. Угли обладают парамагнетизмом, это связано с тем, что они содержат, как минимум, два различных типа парамагнитных центров, обусловленных стабилизированными ароматическими свободными радикалами и сопряженными ароматическими системами, чьи сигналы перекрываются [1]. Возможность выяснения природы парамагнитных центров углей основывается на сравнении параметров сигнала образцов с разной степенью метаморфизма [2].

Для проведения исследования методом ЭПР были взяты бурые угли (месторождение Беларусь, Монголия и Польша), каменные угли средней степени метаморфизма (месторождение Монголия, Вьетнам) и антрациты (Россия, Германия).

Спектры ЭПР углей регистрировались на спектрометре "RadioPan SE/X-2543" с резонатором H_{102} в X-диапазоне при комнатной температуре. Максимальная мощность сверхвысокочастотного (СВЧ) электромагнитного излучения в резонаторе – 200 мВт. Частота модуляции магнитного поля 100 кГц и амплитуда 0,1 мТл. Частота СВЧ излучения ~ 9,3 ГГц в резонаторе контролировалась частотомером, поляризующее магнитное поле – датчиком ядерного магнитного поля и калибровки магнитной компоненты СВЧ излучения использовался кристалл рубина, закрепленный на стенке резонатора. Чувствительность спектрометра составляла 3×10^{12} спин/мТл. Особенности образцов углей по результатам исследований методом ЭПР состоят в том, что форма спектров для разных видов углей в ряду метаморфизма отличаются. На рисунках 1, 2 и 3 приведены спектры ЭПР таких углей, как бурый уголь, антрацит и суперантрацит.



Рисунок 1 – Спектр ЭПР бурого угля



Рисунок 2 – Спектр ЭПР антрацита



Рисунок 3 – Спектр ЭПР суперантрацита

Для изучения зависимости g-фактора и теплотворной способности углей от геологического происхождения была измерена теплотворная способность ископаемых углей различных месторождений, а также для них был рассчитан g-фактор. Значение величин теплотворной способности исследуемых углей Монголии и России были указаны в сопроводительных письмах при передаче образцов для исследования их методом ЭПР. Для углей Польши, Беларуси и Вьетнама этот параметр измерялся методом калориметрирования на химическом факультете.

В таблице 1 приведены результаты расчета g-фактора и измерения теплоты сгорания образцов в зависимости от геологического происхождения углей.

Таблица 1	l – Теплотворная	способность и	фактор сп	іектроскопическог	о расщепления	ископаемых	углей
различны	х месторождений	1					

N⁰	Месторождение	g-фактор	Теплота сгорания, ккал/кг
1	Польша	2,0053	5525
2	Монголия	2,0043	6127
3	Польша	2,0040	6209
4	Беларусь	2,00325	6648
5	Монголия	2,00337	6750
6	Монголия	2,00375	6870
7	Монголия	2,00374	7487
8	Вьетнам	2,00275	7893
9	Россия	2,00251	8271
10	Россия	2,00225	8820

По измеренным спектрам ЭПР всех образцов углей производился расчет величины g-фактора и оценивалась корреляция этого параметра с технологическими характеристиками исследованных углей.

На рисунке 4 представлен график, отображающий зависимость g-фактора образцов от теплотворной способности.



Рисунок 4 – График зависимости g-фактора от теплотворной способности

Чтобы проследить, можно ли связать g-фактор с рядом метаморфизма углей, были взяты справочные данные по процентному содержанию углерода в углях и выхода летучих веществ.

В таблице 2 приведены процентное содержание углерода и выход летучих веществ в зависимости от марки углей.

Таблица 2 – Содержание углерода С, % и выход летучих веществ V, %

N⁰	Марка ископаемого угля	Содержание углерода С, %	Выход летучих веществ V, %
1	Бурый	67,98	45,02
2	Длиннопламенный	72,03	29,06
3	Газовый	75,97	35,98
4	Жирный	79,97	30,89
5	Коксующийся	84,1	23,96
6	Слабоспекаемый	88,07	21,85
7	Тощий	92,07	11,95
8	Антрацит	95,07	7,86

На рисунке 5 представлен график зависимости выхода летучих веществ от содержания углерода.



Рисунок 5 – График зависимости выхода летучих веществ от содержания углерода

Сравнивая графики, построенные по экспериментальным данным и по технологическим характеристикам, видно, что они имеют примерно одинаковый характер зависимости.

Таким обоазом, проведенные исследования показывают, что существует корреляция между основным параметром спектров ЭПР – g-фактором, рассчитанным из экспериментальных измерений образцов углей разного геологического происхождения и их технологическими характеристиками, такими как теплота сгорания и выход летучих веществ.

Полученный график зависимости g-фактора от теплотворной способности углей при дальнейшем его уточнении можно будет использовать как градуировочный. По фактору спектроскопического расщепления можно будет достаточно точно проводить диагностику энергетической ценности добываемого из недр земли угольного сырья, не подвергая пробу разрушению.

Список литературы

1. Лосев, Б. И. Парамагнитный резонанс в ископаемых углях / Б. И. Лосев, Э. А. Былына // Доклады АН СССР. – 1959. – Т. 125. № 4. – С. 814–816.

2. Stelmakh, V. Oxygen influence on EPR spectra of carbon materials / V. Stelmakh, L. Strygutski, E. Shpilevsky, P. Zukowski, C. Karwat // Polish Journal of applied chemistry. – 2000. – Vol. XLIV, № 4. – P. 227–234.

The research of the paramagnetic properties of different coals using the EPR method allows for rapid check-up of the carbon content in the coal, predicts its properties and modifies it in order to increase its energy properties in the metamorphism series, and also finds out what factors affect the fire hazard of coals. According to the factor of spectroscopic splitting, it will be possible to accurately diagnose the energy value of the coal feedstock mined from the bowels of the earth without exposing the sample to destruction.

Сидорская Анастасия Константиновна, студентка 3-го курса физического факультета, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, 97sid97@gmail.com.

Научный руководитель – Ланчук Наталья Михайловна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики полупроводников и наноэлектроники физического факультета, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, lapchukn@gmail.com.

УДК 669.717:539.21:621.785.6

И. А. СТОЛЯР

АНАЛИЗ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА Al-Mg-Zr, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СВЕРХБЫСТРОЙ ЗАКАЛКИ ИЗ РАСПЛАВА

С применением метода атомно-силовой микроскопии изучены параметры шероховатости быстрозатвердевших фольг сплава Al-Mg-Zr. Для выявления характерных черт морфологии фольг был проведен анализ поверхностей при масштабах анализируемой площади 10×10 мкм и 20×20 мкм. Установлено, что функция распределения высот рельефа не является гауссовой. Определенные статистические характеристики рельефа фольг зависят от поверхности анализа.

В настоящее время в современном материаловедении активно выполняются исследования в области изучения влияния модифицирующих добавок на структурообразование в алюминиевых сплавах. Как известно, наибольший эффект упрочнения достигается в сплавах, в состав которых входит не менее двух, кроме алюминия, элементов. Практический интерес представляют алюминий-магниевые сплавы с добавкой циркония для производства изделий авиационной, космической и других областей промышленности [1; 2]. Добавка Zr в небольших количествах повышает коррозионные свойства сплавов системы Al-Mg, а также формирует метастабильную фазу Al₃Zr со структурой L₁₂ [3]. Цирконий является эффективным модификатором зерна – благодаря его введению формируются мелкодисперсные частицы, которые сдерживают процессы рекристаллизации. Однако, количество вводимого циркония ограничено из-за образования грубых первичных кристаллов Al₃Zr при недостаточно высоких скоростях охлаждения в случае применения традиционных технологий литья. Поэтому целесообразным является использование специальных методов литья, с помощью которых получают материалы с высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами. В частности, методы высокоскоростной кристаллизации позволяют достичь скорости охлаждения расплава в 106 град./с и выше. В результате применения метода сверхбыстрой закалки из расплава (СБЗР) не только повышается растворимость модифицирующих добавок в сплавах, но и формируется мелкозернистая структура и метастабильные фазы.

В данной работе изучается морфология и топография быстрозатвердевших (БЗ) фольг экспериментального сплава Al–Mg–Zr, полученного методом центробежной закалки, с использованием сканирующей зондовой микроскопии, чтобы оценить статистические характеристики рельефа, включая степень шероховатости поверхности, в зависимости от поверхности анализа.

Для получения фольг сплава Al–1,37% Mg–0,21% Zr (мас. %) методом сверхбыстрой закалкой из жидкой фазы (скорость расплава охлаждения не ниже 10^6 K/c) капля расплава выплескивалась на внутреннюю поверхность вращающегося медного цилиндра. Контактирующая с медным цилиндром поверхность фольги обозначалась как поверхность A, а поверхность, контактирующая с воздухом, – как поверхность Б. Исследование топографии поверхности свежезакаленных фольг двух поверхностей было проведено на воздухе с помощью атомно-силового микроскопа (ACM) SOLVER P47 PRO. Статистические параметры поверхности, полученные по данным ACM-изображений размером 10×10 мкм и 20×20 мкм в программе Image Analysis, анализировались с использованием математического пакета программы OriginPro. Для образцов по ACM-данным были определены значения среднеарифметической шероховатости S_a. Для описания отклонения формы

гистограммы распределения высот шероховатости поверхности от нормального закона распределения использовались островершинность S_{ka} и ассиметричность S_{sk}.

На рис. $1a,e,\partial$ и *г* приведены 2D ACM-изображения свежезакаленных фольг сплава Al–Mg–Zr на площади сканирования 10×10 мкм и 20×20 мкм, полученные для обеих поверхностей. На изображениях наблюдается присутствие межзеренных границ и пор. Чередование светлых и темных областей свидетельствует о наличии разницы высот поверхностного рельефа. На рис. 16,e,e,3 кружками показаны значения функции Гаусса, аппроксимирующей распределение по высотам в области основного максимума, обусловленного мелкомасштабными шероховатостями. Получено, что для обеих поверхностей характерна многомодовость – поверхности можно представить (охарактеризовать) в виде суперпозиции двух-трех Гауссовых распределений. Многомодовость распределения указывает на неравномерный характер структуры поверхности. Диапазон гистограммы распределения рельефа площадки 10×10 мкм для поверхностей А и Б соответственно.

Статистический анализ распределения высот рельефа для площадок сканирования 10×10 мкм на рис. 16,e показал, что для поверхности А средняя высота шероховатости составляет 287,6 нм, а для поверхности Б – 411,6 нм. На АСМ-изображениях наблюдаются неровности в виде случайных бугорков. Указанный рельеф характеризуется $S_{sk} = -0,28$, $S_{ka} = -0,24$. АСМ-изображение поверхности Б демонстрирует микрозеренную структуру. Степень отклонения гистограммы распределения по высотам от нормального закона распределения определяется параметрами $S_{sk} = -0,46$, $S_{ka} = 1,23$. Средние значения S_a для поверхностей А и Б равны 76,3 нм и 64,4 нм соответственно.

При увеличении области сканирования до 20×20 мкм (рис. 1∂ -з) на поверхности образцов наблюдаются области мелкозернистой структуры. Обнаружено, что среднее значение высоты шероховатости возрастает для поверхностей A и Б и составляет 886,4 нм и 612,4 нм соответственно. Также увеличиваются средние значения S_a до 147,8 нм и 116,5 нм для поверхностей A и Б соответственно. Для площадок, изображенных на рис. $1\partial, \mathcal{K}$, параметры S_{sk} и S_{ka} принимают значения 0,67 и 1,66 (поверхность A) и 0,48 и 0,57 (поверхность Б) соответственно.



Рисунок 1 – Характерные примеры топографии поверхности БЗ фольг сплава Al–Mg–Zr. ACM-изображения поверхностей A (*a*, *d*) и Б (*s*, *ж*) в зависимости от размера кадра и соответствующие гистограммы распределения высот шероховатости поверхностей A (*б*, *e*) и Б (*г*, *з*), аппроксимированные распределением Гаусса

При сравнении формы экспериментальных гистограмм с кривой гауссовского распределения определено их отличие от гауссианы, что подтверждается установленными значениями параметров островершинности и ассиметричности. Получено, что противоположные поверхности А и Б различаются степенью отклонения распределения высот от нормального. При этом обнаружены следующие закономерности: степень отклонения от распределения Гаусса наибольшая для поверхности А и уменьшается при увеличении площадки анализа. Увеличение значения моды гистограммы поверхности сопровождается ростом её амплитуды. АСМ-анализ

фольг при различных масштабах площади поверхности свидетельствует о том, что поверхность Б является более гладкой, чем поверхность А. Обнаруженные отличия в структуре и морфологии поверхностей А и Б можно объяснить процессами кристаллизации поверхностных слоев фольг при СБЗР.

Список литературы

1. Wang, Y. Ambient-temperature mechanical properties of isochronally aged 1420-Sc-Zr aluminum alloy / Y. Wang, Z. Zhang, R. Wu, J. Sun, Y. Jiao, L. Hou, J. Zhang, X. Li, M. Zhang // Mater. Sci. Eng. A. – 2019. – Vol. 745, № 1. – P. 411–419.

2. Захаров, В. В. Легирование алюминиевых сплавов переходными металлами / В. В. Захаров // Технология легких сплавов. – 2011. – № 1. – С. 22–28.

3. Lae L. Cluster dynamics in AlZr and AlSc alloys / L. Lae, P. Guyot, C. Sigli // Materials Science Forum. - 2004. - Vol. 28. - P. 281-286.

The roughness parameters of rapidly solidified foils of Al–Mg–Zr alloy have been studied using atomic-force microscopy. In order to identify foils morphology characteristics, surface analysis was carried out at 10×10 µm and 20×20 µm areas. It was established that the height distribution function of relief is not Gaussian. Measured statistical characteristics of foils relief depend on the surface of analysis.

Столяр Иулиана Алексеевна, аспирант физического факультета, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, uyluana@gmail.com.

Научный руководитель – Шепелевич Василий Григорьевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики твердого тела физического факультета, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, shepelevich@bsu.by.

УДК 538.91;621.315.592.2

Е. В. ТЕТЕРУКОВ, Е. А. КОЛЕСНИКОВА

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ КРИПТОНА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК АНТИМОНИДА ИНДИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ВЗРЫВНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО ИСПАРЕНИЯ

Рассматриваются результаты исследования электрических свойств гетероэпитаксиальных пленок антимонида индия, синтезированных методом взрывного термического испарения на подложках арсенида галлия. Гетероэпитаксиальные пленки толщиной 2,20±0,05 мкм были подвергнуты облучению ионами криптона с энергией 145 МэВ и флюенсами 10^{12} и $5 \cdot 10^{12}$ см⁻². Установлено, что при облучении пленок антимонида индия наблюдается значительное накопление радиационных дефектов, что привело к снижению значения подвижности носителей заряда от $(17,2\pm1,2)\cdot 10^3$ до $(64,2\pm4,5)$ см²·B⁻¹·c⁻¹. Также установлено, что при флюенсе ионов криптона 10^{12} см⁻² концентрация носителей заряда ниже, а при флюенсе $5 \cdot 10^{12}$ см⁻² – выше, чем в исходном образце.

Развитие аэрокосмического приборостроения и атомной энергетики в мире предъявляет повышенные требования к используемым материалам, в том числе к материалам измерительных приборов. Во время эксплуатации данные материалы подвергаются воздействию ионизирующего излучения, что приводит к генерации радиационных дефектов, структурно-фазовых изменений, оказывающих отрицательное влияние в первую очередь на электрические свойства приборов и устройств на их основе.

Известно, что устройства микроэлектронного исполнения на основе гетероэпитаксиальных пленок InSb, например, датчики Холла обладают радиационной стойкостью к воздействию гамма-квантов, электронов с поглощенной дозой порядка 500 крад, соответствующей минимальным дозовым нагрузкам при эксплуатации космических аппаратов на околоземной орбите [1]. Данные по изучению радиационной стойкости гомоэпитаксиальных пленок GaAs, облученных нейтронами и гамма-квантами, показывают незначительное уменьшение подвижности носителей заряда, при неизменной их концентрации [2]. Увеличение поглощающей дозы облучения гамма-квантами до высоких значений в 360 кГр, фотодекторов на основе гомоэпитаксиальных пленок GaAs уменьшает эффективность их работы на 50 % [3].

Для прогнозирования изменения работоспособности и применения устройств микроэлектронного исполнения на основе InSb при эксплуатации в условиях воздействия, реализуемых для космических аппаратов, необходимо исследовать влияние более высоких поглощающих доз радиационного воздействия, превышающих 500 крад, на структурное состояние и электрические свойства гетероэпитаксиальных пленок InSb. Перспективно использовать облучение тяжёлыми инертными ионами, например, криптоном. При воздействии тяжелых инертных заряженных ионов на твердые тела генерируется значительная концентрация радиационных дефектов, что, в свою очередь, приводит к возникновению внутренних напряжений и изменениям структуры, состава, морфологии пленок и как следствие – к изменению электрических свойств.

Из литературных данных известно, что имплантационное воздействие на монокристаллы InSb высокоэнергетическими ионами, например, Sn, вызывает увеличение концентрации носителей заряда, в результате образования дефектов донорного типа [4–5]. В работе [6] обнаружено влияние низкоэнергетического облучение (до 5 кэВ) ионами Ar, Ga на изменение морфологии и элементного состава поверхностного слоя монокристаллических пластин. Под действием ионного распыления, нагрева и сегрегации на поверхности формируются образования микронных размеров, обогащенные In, которые однородно распределены на поверхности пластины.

Цель данной работы состоит в выявлении особенностей изменения электрических свойств гетероэпитаксиальных пленок антимонида индия, синтезированных на подложках арсенида галлия методом взрывного термического испарения, после облучения тяжелыми ионами криптона с энергией 145 МэВ и флюенсами 10¹² и 5·10¹² см⁻².

В работе исследовались гетероэпитаксиальные пленки InSb, синтезированные методом взрывного термического испарения монокристаллического порошка InSb на подложки GaAs (100) [7]. Измеренная толщина пленки составила $d = 2,00\pm0,05$ мкм. Облучение пленок антимонида индия ионами криптона проводилось при комнатной температуре на линейном ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60 (Институт ядерной физики, Нур-Султан, Казахстан).

Электрические свойства (удельное электросопротивление и эффект Холла) исследовали четырехконтактным методом на прямоугольных образцах [12] в интервале температур от RT до 100 °C. Измерения Холла проводились в магнитном поле 0,44±0,01 Тл. Величина электрического тока составляла 10,0±0,1 мА. Расчетная погрешность измерения концентрации и подвижности носителей заряда не превышает 7 %. Чувствительность холловского напряжения к магнитному полю пленок InSb рассчитывалась по уравнению [8]:

$$y = \frac{U_{Hmax}}{B},$$

где *U*_{*Hmax*} – максимальное напряжение Холла, *В* – магнитная индукция.

На рисунке 1 представлена зависимость удельного сопротивления и коэффициента Холла исходной и облученных ионами криптона с энергией 145 МэВ гетероэпитаксиальных пленок антимонида индия в диапазоне температур от RT до 100 °C.



Рисунок 1 – Температурные зависимости удельного сопротивления (а) и коэффициента Холла (б) гетероэпитаксиальных плёнок антимонида индия до и после облучения ионами криптона с энергией 145 МэВ при флюенсе 10¹² и 5·10¹² см⁻²

Из полученных данных видно, что удельное сопротивление гетероэпитаксиальных пленок антимонида индия увеличивается при значении флюенса ионов криптона 10^{12} см⁻² до $5,61\cdot10^{-4}$ Ом·м при комнатной температуре. Дальнейшее увеличение флюенса ионов криптона до значения $5\cdot10^{12}$ см⁻² приводит к падению удельного сопротивления пленок до $4,05\cdot10^{-4}$ Ом·м при комнатной температуре. В общем случае сопротивление пленок является интегральной характеристикой, определяемой несколькими параметрами. Одним из таких параметров является концентрация носителей заряда, которая зависит от концентрации и природы радиационных дефектов в пленке. Согласно модели амфотерных дефектов, тип доминирующих дефектов определяется положением уровня Ферми E_F относительно положения уровня в эталоне E_{FS} [9]. Когда $E_F > E_{FS}$ энергия образования акцепторных дефектов уменьшается, поэтому образование собственных дефектов акцепторного типа становится энергетически выгодным. В нелегированном InSb вакансии сурьмы (V_{Sb}) действуют как донор, а вакансии индия (V_{In}) действуют как акцептор.

Из полученных экспериментальных исследований удельного электросопротивления пленок антимонида индия следует, что в процессе облучения в пленке формируются вакансии атомов сурьмы V_{Sb} . При условии $E_F > E_{FS}$ такие дефекты релаксируют с переходом атома индия в вакансию V_{Sb} и, следовательно, образуется вакансия атома индия: $V_{Sb} \leftrightarrow (V_{In} + In_{Sb})$. Такой тип дефекта является акцептором, образование которых приводит к уменьшению концентрации носителей заряда при облучении ионами криптона с энергией 145 МэВ и флюенсом 10^{12} см⁻² (рис. 16). При этом стоит учитывать, что положение E_F в процессе облучения нестабильно и при достижении некоторой концентрации дефектов становится устойчивым [9]. Увеличение флюенса до $5 \cdot 10^{12}$ см⁻² при облучении ионами криптона приводит к смещению E_F ниже эталонного уровня E_{FS} . При этом образование донорных комплексов типа: $V_{In} \leftrightarrow (Sb_{In} + V_{Sb})$ становится энергетически выгодным, и как следствие наблюдается рост концентрации носителей заряда. Поэтому в процессе облучения могут образовываться дефектные комплексы как донорного, так и акцепторного типа соответствующие уменьшению удельного электросопротивления при максимальном флюенсе облучения (5 · 10¹² см⁻²).

В таблице 1 представлены результаты измерения электрических свойств (чувствительность холловского напряжения к магнитному полю, концентрация и подвижность носителей) до и после облучения ионами криптона с энергией 145 МэВ.

Таблица 1 – Электрические свойства плёнок антимонида индия, полученных методом взрывного термического испарения на подложках арсенида галлия, в зависимости от флюенса ионов криптона

Ф, см ⁻²	γ, мВ·Тл ^{−1}	$n, \operatorname{cm}^{-3}$	μ , см ² ·B ⁻¹ ·c ⁻¹
исходный	127,5	$(2,23\pm0,15)\cdot10^{17}$	$(17,2\pm1,2)\cdot10^3$
10 ¹²	518,4	$(5,47\pm0,38)\cdot10^{16}$	$(2,03\pm0,14)\cdot10^3$
5.10^{12}	11,82	$(2,40\pm0,17)\cdot10^{18}$	64,2±4,5

Из данных таблицы 1 следует, что облучение пленок флюенсом 10^{12} см⁻² приводит к резкому увеличению чувствительности холловского напряжения к магнитному полю. В частности, это связано с увеличением коэффициента Холла (рис. 16). Уменьшение концентрации носителей заряда при облучении флюенсом до 10^{12} см⁻² приводит к тому, что на торцах пленки скапливается меньший статический заряд, электрическое поле которого компенсирует силу Лоренца, смещающую электроны в магнитном поле. Данные рассуждения подтверждаются уменьшением величины коэффициента Холла, а вместе с ним и чувствительности холловского напряжения к магнитному полю, при флюенсе 5·10¹² см⁻², за счёт роста концентрации носителей заряда.

Таким образом, при облучении пленок антимонида индия, синтезированных методом взрывного термического испарения на подложках арсенида галлия, ионами криптона с энергией 145 МэВ и флюенсом до $5 \cdot 10^{12}$ см⁻² наблюдается значительное накопление радиационных дефектов, что привело к снижению значения подвижности носителей заряда от $(17,2\pm1,2)\cdot 10^3$ до $(64,2\pm4,5)$ см²·B⁻¹·c⁻¹. При этом концентрация носителей заряда от $(17,2\pm1,2)\cdot 10^3$ до $(64,2\pm4,5)$ см²·B⁻¹·c⁻¹. При этом концентрация носителей заряда уменьшается при флюенсе ионов криптона $(10^{12}$ см⁻²), при максимальном флюенсе облучения $5 \cdot 10^{12}$ см⁻² концентрация носителей заряда в пленках увеличивается относительно значения концентрации для исходного образца. Предполагается, что это связано с изменением положения уровня Ферми в процессе облучения, в результате чего образование собственных дефектов акцепторного (при флюенсе 10^{12} см⁻²) или донорного типа (при флюенсе $5 \cdot 10^{12}$ см⁻²) ставится энергетически выгодным. Такое поведение концентрации носителей заряда от флюенса ионов криптона оказывает и прямое влияние на изменение чувствительности холловского напряжения к магнитному полю в исследуемых пленках.

Список литературы

1. Радиационная стабильность датчиков, изготовленных на основе n-InSb-i-GaAs / Е. А. Колесникова [и др.] // Взаимодействие излучений с твердым телом : материалы 14-й междунар. конф. / БГУ. – Минск, 2021. – С. 530–533.

2. Вигдорович, Е. Н. Радиационная стойкость эпитаксиальных структур на основе GaAs / Е. Н. Вигдорович // Российский технологический журнал. – 2019. – Т. 7, № 3. – С. 41–49.

3. Effect of high dose γ-ray irradiation on GaAs p-i-n photodetectors / Dixit V. K. [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A. – 2015. – Vol. 785. – P. 93–98.

4. High-energy Sn ion implantation induced effects in InSb substrates / M. Haris [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. – 2006. – Vol. 244. – P. 179–182.

5. Wendler, E. Mechanisms of damage formation in semiconductors / E. Wendler // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2009. – Vol. 267. – P. 2680–2689.

6. Recent developments in ion beam-induced nanostructures on AIII-BV compound semiconductors / E. Trynkiewicz [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2018. – Vol. 30. – P. 304005.

7. Боуэн, Д. К. Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография : моногр. / Д. К. Боуэн, Б. К. Таннер. – М. : Наука, 2002. – 256 с.

8. Uglov, V. V. Effect of explosive thermal evaporation conditions on the phase composition, crystallite orientation, electrical and magnetic properties of heteroepitaxial InSb films on semi-insulating GaAs (100) / V. V. Uglov, A. P. Drapezo, A. K. Kuleshov, D. P. Rusalsky, E. A. Kolesnikova // High Temperature Material Processes. – 2021. – Vol. 25 (1). – P. 71–80.

9. Кучис, Е. В. Методы исследования эффекта Холла / Е. В. Кучис. – М. : Сов. радио, 1974. – 328 с.

10. Walukiewicz, W. Intrinsic limitations to the doping of wide-gap semiconductors // Physica B : Condensed Matter. - 2001. - Vol. 302. - P. 123-134.

The paper considers the results of a study of the electrical properties of heteroepitaxial indium antimonide films synthesized by explosive thermal evaporation on gallium arsenide substrates. The heteroepitaxial films were $2.20\pm0.05 \,\mu$ m thick and were irradiated with krypton ions with an energy of 145 MeV and fluences of 10^{12} and $5 \cdot 10^{12}$ cm⁻². It has been established that upon irradiation of indium antimonide films a significant accumulation of radiation defects is observed, which led to a decrease in the mobility of charge carriers from $(17.2\pm1.2)\cdot10^3$ to $(64.2\pm4.5) \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. It was also found that at a fluence of krypton ions of 10^{12} cm^{-2} the concentration of charge carriers is lower and at a fluence of $5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ it is higher than in the original sample.

Тетеруков Евгений Валерьевич, студент 5-го курса физического факультета, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, teterukov67@mail.ru.

Колесникова Евгения Александровна, младший научный сотрудник, физический факультет, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, kolesnikova.ar@gmail.com.

Научные руководители: Углов Владимир Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики твердого тела и нанотехнологий, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, uglov@bsu.by.

Кулешов Андрей Константинович, кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией физики ионноплазменной модификации твердых тел, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, kuleshak@bsu.by.

УДК 539.21

С. А. ТОЛКАЧЁВ

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ЗАЭВТЕКТИЧЕСКОГО СИЛУМИНА, ЛЕГИРОВАННОГО АТОМАМИ ХРОМА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

Представлены результаты исследований элементного и фазового состава, механических свойств поверхностного слоя заэвтектического силумина с покрытием хрома, обработанного компрессионными плазменными потоками. Определены основные закономерности изменений фазового, элементного состава, микротвёрдости данного материала в зависимости от плотности энергии, поглощённой поверхностным слоем образцов.

Сплавы алюминия с кремнием при содержании последнего от 20 % представляют собой важный конструкционный материал, используемый при изготовлении поршней для двигателей внутреннего сгорания, а также в авиа- и ракетостроительной промышленности. Обладая высокими коррозионной стойкостью, низкими коэффициентами линейного расширения и удельной массой, данные сплавы имеют высокую хрупкость и низкие трибологические свойства, что связано с наличием в материале крупных первичных кристаллов кремния.

Улучшения пластичности и трибологических свойств можно добиться путем обработки поверхности компрессионными плазменными потоками (КПП) [1–3]. Целью данной работы являлось исследование элементного и фазового состава поверхностного слоя заэвтектического силумина, легированного атомами хрома под действием компрессионных плазменных потоков.

Нанесение покрытия Cr на подложку сплава Al-Si (22.3 % Si, 1.3 % Fe, 0.8 % Mg, 0.6 % Cu, 0.3 % Ni, ост. Al, ат. %), производилось вакуумно-дуговым методом. Обработка образцов осуществлялась тремя импульсами КПП длительностью 100 мкс при расстоянии между образцом и электродами 10-16 см, что вело к изменению плотности энергии, поглощенной поверхностным слоем образца в диапазоне 22-35 Дж/см² за импульс. В качестве рабочего вещества использовался азот под давлением 3 тор при разности потенциалов между катодом и анодом 4 кВ. Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием излучения меди ($\lambda = 0,154178$ нм, K α_1). Анализ морфологии поверхности был выполнен с использованием растрового электронного микроскопа KarlZeiss LEO1455VP с ускоряющим напряжением 20 кВ. Микротвёрдость измерялась на твердометре WilsonInstruments 402MVD при нагрузке 0.25 H методом Виккерса.

Воздействие КПП приводит к изменениям фазового состава образцов. На рис. 1 изображены дифрактограммы образцов до и после обработки плазменными потоками с различной плотностью поглощённой энергии (на дифрактограммах вертикальными линиями указано угловое положение эталонов).



Рисунок 1 – Дифрактограммы образцов с покрытием до и после обработки плазменными потоками с различной плотностью поглощённой энергии

На дифрактограмме необработанного образца наблюдаются дифракционные пики хрома, которые исчезают на дифрактограммах образцов после плазменного воздействия, что может говорить о формировании поверхностного слоя, легированного хромом. В легированном слое наблюдается формирование интерметаллических соединений и силицидов, в частности $Al_{74}Cr_{20}Si_6$ и (Si, $Al)_2Cr$ (рис. 1). Интерметаллидная фаза $Al_{74}Cr_{20}Si_6$ также была обнаружена в [4].

При анализе морфологии поверхности обработанных КПП образцов обнаружено формирование областей, обогащенных хромом и кремнием, содержащих преципитаты субмикронного размера (рис. 2). Исследования элементного состава показали, что в этих областях, соотношение хрома и кремния ~ 1:2 (рис. 3), что позволяет определить наблюдаемые преципитаты как (Si, Al)₂Cr.



Рисунок 2 – Морфология поверхности образцов после воздействия КПП с плотностью поглощённой энергии 26 Дж/см²



Рисунок 3 – Морфология поверхности (а), распределение хрома (б) и кремния (в) по линии для образца, обработанного КПП при плотности поглощённой энергии 26 Дж/см²

На рис. 4 представлены результаты измерения микротвёрдости образцов исходного сплава, сплава с покрытием и сплавов с покрытием, обработанных КПП с различной плотностью поглощённой энергии. Как можно заметить, микротвёрдость растёт с увеличением плотности поглощённой энергии, и достигает почти шестикратного увеличения (по сравнению с исходным образцом сплава) при 35 Дж/см². Причинами такого эффекта могут быть образование твёрдого раствора хрома и кремния на основе алюминия, диспергирование структуры вследствие сверхбыстрой кристаллизации из расплава после плазменного воздействия, образование интерметаллических соединений и силицидов.



Рисунок 4 – Микротвёрдость образцов исходного сплава, сплава с покрытием и сплавов с покрытием, обработанных КПП с различной плотностью поглощённой энергии

В результате проведенных исследований установлено, что легирование заэветктического силумина атомами хрома с помощью компрессионных плазменных потоками приводит к образованию интерметаллических соединений и силицидов из системы Al-Si-Cr, а также к увеличению микротвёрдости поверхности.

Список литературы

1. Модификация структуры и свойств эвтектического силумина электронно-ионно-плазменной обработкой / А. П. Ласковнев [и др.]; под ред. А. П. Ласковнева. – Минск : Беларус. навука, 2013. – 287 с.

2. Hao, Y. Surface modification of Al–20Si alloy by high current pulsed electron beam / Y. Hao, B. Gao, G. F. Tu, S. W. Li, S. Z. Hao, C. Dong // Applied Surface Science. – 2011. – № 257. – P. 3913–3919.

3. Modification of the Structure of the Hypereutectic Silumin Alloy Al-44Si under the Action of Compression Plasma Flows / V. I. Shymanski [et al.] // Inorganic Materials: Applied Research. – 2022. – Vol. 13, № 3. – P. 701–709.

4. Structural, thermal, and magnetic properties of icosahedral Al-Cr-Mn-Si alloys / M. E. McHenry [et al.] // Physical Review B. – 1989. – Vol. 39, № 6. – P. 3611–3515.

Experimental results of the elemental and phase composition, mechanical properties of the surface layer of hypereutectic silumin coated with chromium treated with compression plasma flows are presented. The main regularities of changes in the phase, elemental composition, and microhardness of this material depending on the energy density absorbed by the surface layer of the samples are determined.

Толкачёв Степан Андреевич, студент 5-го курса физического факультета, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, steptolk2000@gmail.com.

Научный руководитель – Черенда Николай Николаевич, кандидат физико-математических наук, доцент, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, cherenda@bsu.by.

УДК 535-15;535.376

У. Е. ТУРОВЕЦ, А. А. ПОЗНЯК, С. М. ЗАВАДСКИЙ, С. В. ГРАНЬКО, А. Н. ПЛИГОВКА ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-БЛОКИРУЮЩЕГО СЛОЯ НА ТРАНСПОРТ ЗАРЯДОВ В АКТИВНУЮ ОБЛАСТЬ ИК-СВЕТОДИОДА НА КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ РЬS

Предложен подход для улучшения яркости и стабильности ИК-светодиода за счет балансировки носителей заряда с помощью ультратонкого электронно-блокирующего слоя из оксида алюминия. Такой подход позволил улучшить яркость – 7,42 Вт·м²·ср⁻¹ при длине волны 1300 нм и стабильность – более 144 часов.

В современных тонкопленочных ИК-светодиодах присутствует определенный ряд недостатков. В работах [1–3] авторов, разрабатывающих ИК-светодиоды на коллоидных квантовых точках (ККТ) PbS, отмечаются следующие методы улучшения работы устройства: настройка расстояния между ККТ PbS в результате замены органических лиганд, использование структуры ядро-оболочка и встраивание ККТ PbS в перовскитную матрицу. Однако одной из ключевых проблем остается неравновесный транспорт носителей заряда в активную область [4; 5].

Эффективная рекомбинация происходит при сопоставимой концентрации электронов и дырок. В современных ИК-светодиодах электронно-транспортные и дырочно-транспортные слои имеют различную концентрацию и подвижность носителей заряда [2; 3]. Уменьшение количественного превосходства электронов по сравнению с дырками может быть достигнуто путем введения специального блокирующего слоя; для повышения подвижности дырок используются специальные инжектирующие слои [4]. В качестве эффективного электронно-блокирующего слоя (ЭБС) для ИК-светодиода может быть использован ультратонкий слой оксида алюминия (ОА) [5] или другого вентильного металла [6; 7]. ОА был выбран вследствие его широко известных изоляционных свойств, применяющихся в тонкопленочных транзисторах и конденсаторах [6].

Методом атомно-слоевого осаждения (ACO) в тестовых структурах ИК-светодиода на ККТ PbS были сформированы два ЭБС ОА толщиной 1,5 и 3 нм. В качестве контрольной группы использовали структуру без ЭБС. Температура поверхности подложки составляла 100 °С, в качестве источника алюминия использовался триметилалюминий, а в качестве источника кислорода – вода. Толщина слоя определялась по количеству циклов и известной скорости осаждения, которая составляла ~1 Å·цикл⁻¹.

Структура тестового ИК-светодиода представляла собой следующую последовательность функциональных слоев: стеклянная подложка с оксидом цинка-олова (ITO) 70–80 нм, слой оксида цинка (ZnO), выполняющий роль электронно-транспортного слоя, 25–30 нм, ЭБС ОА 1,5 или 3 нм, слой ККТ PbS ~47,5 нм,

органический полимер 4,4'-бис(карбазол-9-ил) бифенил (СВР), выполняющий роль дырочно-транспортного слоя, 60 нм, слой оксида молибдена (МоО₃), выполняющий роль слоя инжекции дырок, 3 нм и электрод из золота (Au) 100 нм.

Принцип работы тестового ИК-светодиода заключается в следующем: после приложения положительного потенциала на анод (ITO) и отрицательного на катод (Au), генерируются свободные основные и неосновные носители заряда (электроны и дырки), которые движутся навстречу друг другу. Затем электроны попадают в слой электронно-транспортный слой ZnO, проходят через ЭБС ОА. Дырки попадают сначала в слой инжекции дырок MoO₃, который увеличивает количество неосновных носителей заряда, а затем в дырочно-транспортный слой CBP. Пройдя эти слои, дырки и электроны встречаются в активном слое ККТ PbS. Происходит процесс рекомбинации, способствуя высвобождению кванта света.

Увеличение толщины ЭБС ОА приводит к возникновению более высокого барьера для электронов на пути в активную область с ККТ PbS, что уменьшает количество избыточных электронов, а также нежелательную передачу энергии от экситонов к свободным электронам на границе раздела ZnO/PbS (рис. 1).



Рисунок 1 – Энергетическая диаграмма слоя ZnO и влияние на него ЭБС ОА с различными толщинами: без ЭБС, 1,5 нм и 3 нм соответсвенно

Более того, ультратонкий ЭБС является идеальным условием для осаждения последующего слоя ККТ PbS благодаря уменьшению шероховатости поверхности слоя ZnO. Кроме того, ЭБС выполняет функцию защиты от влаги и кислорода, предотвращая преждевереннную деградацию излучающего слоя.

В структуре без ЭБС максимальная яркость составляла 2,14 Вт·м²·ср⁻¹, а максимальное значение ВКЭ – 0,1 %. Во всех трех структурах пик электролюминесценции находился на длине волны 1300 нм, что соответствует ближнему ИК диапазону. Анализ структур с ЭБС показал значительное улучшение характеристик ИК-светодиода. Максимальная яркость структуры была достигнута при использовании ЭБС толщиной 1,5 нм и составила 7,42 Вт·м²·ср⁻¹, структура с ЭБС ОА 3 нм показала величину яркости 4,5 Вт·м²·ср⁻¹. Для ЭБС 1,5 и 3 нм максимальное значение ВКЭ-характеристики не показало значительного улучшения и составляла ~0,2 %. ИК-светодиод с ЭБС 1,5 и 3 нм оставался стабильным более 144 часа при отклонении пиковой яркости не более чем на 10 %.

В полученных структурах так же была проведена оценка ВАХ и влияние на нее изменения толщины ЭБС ОА. Так, в стуктуре без ЭБС включение устройства наблюдается при напряжении 3,5 В и плотности тока ~10⁻³ А·см⁻². В структурах с 1,5 нм ЭБС в диапазоне напряжений 2,1–5 В плотность тока превышала значения плотности тока для стуктур без ЭБС, что может быть связано со значительно более ранним включением устройства и повышенным рекомбинационным током прибора. Наименьшее значение плотности тока при включении устройства показала структура с ЭБС толщиной 3 нм, оно составило 10⁻⁵ А·см⁻². Данная структура также демонстрировала наименьшую плотность тока на всем диапазоне приложенных напряжений.

Таким образом, экспериментально полученные результаты показывают, что использование ЭБС ОА позволяет увеличить яркость устройства до 7,42 Вт·м²·ср⁻¹, что в 3,45 раз выше, чем в устройстве без ЭБС, и без ухудшения ВКЭ и временной стабильности. Дальнейшие исследования по повышению эффективности ИК-светодиодов на ККТ PbS путем введения в конструкцию ЭБС приближают возможность их коммерциализации. Применение таких светодиодов позволило бы найти экономичную замену твердотельным ИК-светодиодам в приборных приложениях устройств ночного видения, волоконно-оптической связи и биодиагностики и др.

Список литературы

1. Near-infrared lead chalcogenide quantum dots: Synthesis and applications in light emitting diodes / Haochen Liu [et al.] // Chinese Phys. B. -2019. -Vol. 28. -P. 128504.

2. High-efficiency colloidal quantum dot infrared light-emitting diodes via engineering at the supra-nanocrystalline level / S. Pradhan [et al.] // Nature Nanotechnology. – 2018.

3. High-Performance Shortwave-Infrared Light-Emitting Devices Using Core-Shell (PbS-CdS) Colloidal Quantum Dots / G. Supran [et al.] // Advanced Materials. – 2015. – Vol. 27, Iss. 8. – P. 1437–1442.

4. Highly stable QLEDs with improved hole injection via quantum dot structure tailoring / W. Cao [et al.] // Nature Communications. - 2018. - Vol. 9. - P. 2608.

5. Bright infra-red quantum dot light-emitting diodes through efficient suppressing of electrons / M. Marus [et al.] // Appl. Phys. Lett. - 2020. - Vol. 116, Iss. 19. - P. 191103-1.

6. Michaelis, A. Valve Metal, Si and Ceramic Oxides as Dielectric Films for Passive and Active Electronic Devices / A. Michaelis // Advances in Electrochemical Science and Engineering / A. Michaelis ; under edit. Prof. Richard C. Alkire [et al.]. – Wiley, 2008. – Vol. 10, ch. 1. – P. 1–106.

7. Poznyak, A. On-Aluminum and Barrier Anodic Oxide: Meeting the Challenges of Chemical Dissolution Rate in Various Acids and Solutions / A. Poznyak, A. Pligovka, U. Turavets, M. Norek // MDPI: Coatings. – 2020. – Vol. 10, Iss. 9. – P. 875.

The charge-carrier imbalance in IR QLEDs greatly limits the performance, which in turn narrows the scope of application. The work proposed an approach for improving the brightness and stability of IR PbS QLEDs through balancing the device current by an ultra-thin inorganic alumina electron suppressing layer. The resulte is 7.42 W sr⁻¹·m² peak radiance at 1,3 μ m wavelength and DC stability for over 144 h.

Туровец Ульяна Егоровна, студентка II ступени образования, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, websulya@gmail.com.

Позняк Александр Анатольевич, кандидат физико-математических наук, доцент, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, poznyak@bsuir.by.

Завадский Сергей Михайлович, кандидат технических наук, доцент, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, szavad@bsuir.by

Гранько Сергей Владимирович, кандидат технических наук, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, granko@bsuir.by.

Научный руководитель – *Плиговка Андрей Николаевич*, кандидат технических наук, старший научый сотрудник НИЛ 4.10 «Нанотехнологии», Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, pligovka@bsuir.by.

УДК 621.315.592

В. М. ХОЛОД

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ ГЕЛИЯ

Проведено исследование по влиянию облучения ионами Не (энергия 40 кэВ и дозы 1×10^{14} см⁻², 1×10^{15} см⁻², 1×10^{16} , 5×10^{16} и 2×10^{17} см⁻²) на структурно-фазовое состояние керамики на основе карбида кремния.

Карбид кремния (SiC) представляет собой полупроводник с широкой запрещенной зоной, имеющий более 200 политипов с вариациями запрещенной зоны, отличной теплопроводностью и низким тепловым расширением, химической стабильностью, радиационной стойкостью. Он может быть использован для изготовления электронных устройств и структурных компонентов в системах термоядерной энергетики. Фундаментальное понимание накопления и восстановления радиационных повреждений в SiC необходимо для продвижения технологического применения [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 путём связывания двух фракций порошков SiC M5 и M50 (размер зёрен 5 мкм и 50 мкм соответственно) с помощью термопластичного связующего на основе парафина P-2 и последующим силицированием при температуре 1800 °C 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].

Облучение образцов ионами He²⁺ при комнатной температуре с энергией 40 кэВ проводилось на линейном ускорителе тяжёлых ионов ДЦ-60 (Институт ядерной физики, Нур-Султан, Казахстан). Облучения проводились при флюенсах 1×10¹⁴, 1×10¹⁵, 1×10¹⁶, 5×10¹⁶ и 2×10¹⁷ см⁻².

Исследование структурно-фазового состояния исходных и облучённых образцов карбида кремния проводилось методом рентгеноструктурного анализа (PCA) на дифрактометре Ultima IV (Rigaku) с использованием геометрии параллельного пучка в медном (Cu_{Kα}) излучении с длиной волны 0,154179 нм, а также методом рамановской спектроскопии. Рамановские спектры регистрировались при комнатной температуре с использованием спектрально-аналитического комплекса на основе сканирующего конфокального микроскопа «Nanofinder HighEnd» (LOTIS-TII, Беларусь – Япония). Длина волны возбуждения составляла 532 нм.

С помощью программы SRIM 2013 в области проективного пробега ионов гелия были рассчитаны максимальные концентрации, повреждающие дозы и потери энергии. Их значения приведены в таблице и на рисунке 1.

Максимальная концентрация ионов гелия достигается на глубине 348 нм. Как видно на рисунке 1, наибольшие потери энергии ионов гелия происходят в приповерхностном слое. Около 80 % энергии теряется в слое толщиной 300 нм.

Доза имплантации, см ⁻²	1×10^{14}	1×10 ¹⁵	1×10 ¹⁶	5×10 ¹⁶	2×10^{17}
Концентрация Не, at. %	0.009	0.09	0.9	5	18
Повреждающая доза, СНА	0.006	0.06	0.6	3	12

Таблица – Результаты расчётов SRIM



Рисунок 1 – Потери энергии ионов Не в образцах SiC

На рисунке 2 представлена рентгенограмма исходного образца. Исходные образцы представляют собой композит: SiC-6H – гексагональная (P63mc) сингония, Si – кубическая (Fd-3m) сингония, SiC-15R – тригональная (R3m) сингония. Основной фазой является SiC-6H (около 80 %), содержание фазы SiC-15R – около 15 %, Si – менее 5 %.



Рисунок 2 – Рентгенограмма исходного образца

На рисунке 3 показана зависимость относительного изменения параметров решетки a и c от дозы. На этих графиках можно выделить три области. Область I ($1 \times 10^{14} - 1 \times 10^{15}$ см⁻²) характеризуется формированием радиационных вакансий, а также вакансионных комплексов. Последние являются зародышами формирования

вакансионных и газовых пор (пузырей). Относительное изменение обоих параметров по модулю увеличивается, отличие заключается в напряжениях: сжимающие напряжения в направлении параметра a и растягивающие напряжения в направлении параметра c. Область II ($1 \times 10^{15} - 1 \times 10^{16}$ см⁻²) характеризуется сбросом напряжений, связанным с формированием пузырьков гелия, являющихся стоками для дефектов. Следовательно, для обоих параметров решётки относительное изменение уменьшается. В области III ($1 \times 10^{16} - 2 \times 10^{17}$ см⁻²) происходит рост деформации. Это, по-видимому, связано как с уменьшением концентрации газо-вакансионных кластеров, так и ростом их размера, вследствие процессов коалесценции, происходящих в полях наведенных напряжений. Следует также отметить увеличение параметра решетки a и уменьшение c. Такое поведение кристаллической решетки называется радиационным ростом. Этот эффект характерен в основном для ГПУ решеток металлов, особенно для циркония.



Рисунок 3 – Зависимость относительного изменения параметров а и с кристаллической решётки

6H-SiC обладает гексагональной симметрией со структурой вюрцита и имеет симметрию C_{6v}. Правило выбора теории групп предсказывает, что A₁, E₁, E₂ являются активными модами в спектре комбинационного рассеяния. Они далее разделяются на продольные (LO) и поперечные (TO) оптические моды [3].

Для описания рамановских спектров диапазон значений доз можно разделить на такие же области, как и при описании деформации (см. рисунок 3). Первая область характеризуется сдвигом моды $A_1(LO)$, которая отвечает за параметр *с* кристаллической решетки, в сторону больших длин волн (рис. 4), что связано с растягивающими напряжениями в этом направлении. Остальные три моды, которые относятся к параметру *а* кристаллической решетки, сдвигаются в сторону меньших длин волн, что связано со сжимающими напряжениями в этом направлении. Как говорилось выше, в области II происходит спад напряжений, о чём на спектрах свидетельствует сдвиг пиков в обратном относительно области I направлении. Также происходит уменьшение интенсивности и уширение пиков, что связано с накоплением радиационных дефектов.



Рисунок 4 – Рамановские спектры исходного и облучённых гелием образцов SiC

При дальнейшем увеличении дозы на рамановских спектрах нет пиков. Это связано с тем, что при увеличении дозы происходит увеличение коэффициента поглощения, что обусловлено накоплением оптически поглощающих центров, индуцированных гелием, а также с аморфизацией приповерхностного слоя.

На рисунке 5 показаны спектры для дозы 5×10¹⁶ см⁻², которые были сняты при различных z от облученной поверхности образца. В слое толщиной около 0,5 мкм пиков не наблюдается, но при последующем увеличении глубины наблюдаются пики SiC первого порядка.



Рисунок 5 – Рамановские спектры для облучённого дозой 5×10¹⁶ см⁻² образца SiC, снятые при различных z

Таким образом, в результате проведенных экспериментов были исследованы облученные ионами гелия с энергией 40 кэВ и дозами 1×10^{14} - 2×10^{17} см⁻² образцы карбида кремния. Изменение кристаллической решетки можно описать тремя этапами: увеличение напряжений (в направлении *a* – сжимающих, в направлении *c* – растягивающих), что связано с зарождением пузырьков гелия, потом сброс напряжений (спад деформации) в результате образования пузырьков, а затем увеличение напряжений из-за роста их размера. Также облучение приводит к аморфизации приповерхностного слоя толщиной порядка 0,5 мкм.

Список литературы

1. Jiang, W. Deuterium channeling analysis for He+-implanted 6H-SiC / W. Jiang, S. Thevuthasan, W. J. Weber, R. Gröotzschel // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2000. – № 161–163. – P. 501–504.

2. Ashraf Ali, A. Raman Spectroscopic study of He Ion Implanted 4H and 6H – SiC / A. Ashraf Ali, J. Kumar, V. Ramakrishnanb, K. Asokanc // Materials letters. – 2018. – Vol. 213. – P. 208–210.

3. Ashraf Ali, A. Raman Spectroscopic study of He Ion Implanted 4H and 6H – SiC / A. Ashraf Ali, J. Kumar, V. Ramakrishnan, K. Asokan // Materials Letters. – 2017. – № 540. – P.152312.

A study was conducted on the effect of He ion irradiation (40 keV energy and doses of 1×10^{14} cm⁻², 1×10^{15} cm⁻², 1×10^{16} , 5×10^{16} m 2×10^{17} cm⁻²) on the structural and phase state of ceramics based on silicon carbide.

Холод Валентина Михайловна, студентка 5-го курса физического факультета, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, valentinakholad@mail.ru.

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

УДК 535.33;544.174.2/.3

В. С. ШЕРШЕНЬ, А. Ю. ИЛЬИН, А. А. РОМАНЕНКО, Т. А. ПАВИЧ, А. С. СТАРУХИН ПАРАМЕТРЫ ПРОЯВЛЕНИЯ ЭФФЕКТА ВНУТРЕННЕГО ТЯЖЁЛОГО АТОМА В СПЕКТРАХ ФТАЛОЦИАНИНОВ²

На основании данных о спектральных и фотофизических параметрах для фталоцианинов с различными ионами металлов в центре макроцикла рассмотрено влияние эффекта внутреннего тяжелого атома на спектральные и фотофизические параметры этих соединений. Излучательная дезактивация нижнего триплетного состояния для фталоцианинов с различными ионами демонстрирует особенности влияния эффекта внутреннего тяжелого атома на скорости дезактивации триплетного состояния при 77 К.

²Работа выполнена в рамках ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций» (Задание 1.8).

Фталоцианины и представляют собой плоские ароматические π -системы с широкими возможностями направленного изменения свойств соединений за счет варьирования структуры органического лиганда (например, введение различных заместителей на фенильных кольцах), а также природы металлов в центре сопряженного фталоцианинового макроцикла. Известно, что фталоцианины являются одними из наиболее часто используемых органических соединений в различных областях науки, техники и медицины Указанные соединения широко используются для создания эффективных фотопреобразователей и элементов электронных устройств, а также применяются как фотосенсибилизаторы в фотодинамической и антимикробной терапии [1]. фталоцианинов, основания и металлокомплексы Свободные как правило, обладают высокой фотостабильностью в различных органических растворителях, а также в твердом состоянии. Указанные химические и физические свойства фталоцианиновых соединений, а также относительно невысокая стоимость их производства, позволяют широко применять эти соединения в различных областях науки, техники и медицины.

В настоящем сообщении выполнено изучение спектральных и фотофизических свойств металлокомплексов фталоцианинов с различными центральными ионами металлаов в центре органического лиганда. Выполнено изучение влияния эффекта внутреннего тяжелого атома на фотофизические параметры триплетных и синглетных состояний для набора фталоцианинов от свободных оснований до металлокомплексов с ионами металлов в ряду от Mg(II) до Pt(II). Продмонстрировано, что изменение массы металлических ионов в центре фталоцианинового макроцикла приводит к усилению спин-орбитального взаимодействия за счет эффекта внутреннего тяжелого атома.

В экспериментах были использованы 29H,31H-тетрабензол [b, g, l, q]-5,10,15,20-тетраазопорфирин (H₂-Pc) и его металлокомплексы, синтезированные по модифицированным известным методикам. Структурные формулы исследованных соединений представлены на риснке 1.

Металлокоплексы Рс были синтезированы темплатным методом из фталонитрила при высокой температуре. Синтез металлофталоцианинов с ионами Mg(II), Zn(II), Pd(II) и Pt(II) проводили сплавлением расчетных количеств ацетатов или дихлоридов соответствующих металлов с фталлодинитрилом. Все соединения очищены хроматографически и их структуры подтверждены по электронным спектрам поглощения и люминесценции.



Рисунок 1 – Структурные формулы фталоцианинов (М-Рс), где М – Н₂-, Мg-, Zn-, Pd- и Pt-

Спектры поглощения измерены на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-3600 Plus с использованием 1 ст кварцевых кювет.

Регистрация спектров люминесценции синглетного кислорода, а также спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции исследованных соединений выполнена на спектрофлуориметре Fluorolog-3 фирмы HORIBA Scientific, США.

Люминесценцию синглетного кислорода детектировали непосредственно при регистрации люминесценции в области спектра около 1275 nm для исследованных соединений в толуоле и в тетрагидрофуране.

Квантовые выходы люминесценции синглетного кислорода (Φ_{Δ}) для исследованных фталоцианинов были измерены относительным методом при использовании в качестве стандарта растворов феналенона в соответствующих растворителях.

На рисунке 2 приведены спектры поглощения для H₂-Pc (рисунок 2*a*) и Zn-Pc (рисунок 2*b*) в толуоле при 293 К. В случае H₂-Pc в области длинноволновой полосы наблюдается снятие двукратного вырождения (полосы 689 и 650 nm), тогда как для Zn-Pc в области 671 nm наблюдается одна полоса, соответствующая суперпозиции двух электронных переходов. Следует отметить, что Pd-Pc и Pt-Pc крайне плохо растворяются в большинстве органических растворителей.

На рисунках 26 и 2г приведен спектр поглощения и возбуждения Pd-Pc, соответственно.

Следует отметить, что Pd-Pc и Pt-Pc крайне плохо растворяются в большинстве органических растворителей. На рисунках 2*в* и 2*г* приведен спектр поглощения и возбуждения Pd-Pc, соответственно.

В спектрах флуоресценции для ансамблей молекул фталоцианинов H₂-Pc (рисунок 3*a*) и соединений с легкими ионами металлов Mg(II) и Zn(II) (рисунок 3*б*) проявляется интенсивная флуоресценция с высокими квантовыми выходами (например, для Mg-Pc – 0,78).



Рисунок 2 – Спектры поглощения H₂-Pc (а), Zn-Pc (б), Pd-Pc (в) и спектр возбуждения флуоресценции (λ_{det} = 725 nm) для Pd-Pc (г) в толуоле при 293 К



Рисунок 3 – Спектры флуоресценции Mg-Pc (а) и Pd-Pc(б), спектры фосфоресценции Pd-Pc(в) и Pt-Pc(г) при 293 К в толуоле при $\lambda_{exc.}$ = 340 nm

Квантовые выходы флуоресценции для всех исследованных соединений были измерены относительным методом. В качестве стандарта был использован раствор Zn-TPP в толуоле с квантовым выходом 0.03 [2]. Фосфоресценция для перечисленных соединений практически отсутствует даже при низких температурах. Мд-Рс обладает интенсивной флуоресценцией с высоким квантовым выходом, составляющим 0,78 и наибольшей вероятностью излучательного флуоресцентного $S_1 \rightarrow S_0$ – перехода (K_{FL} = 92,3 µс⁻¹). При этом константа излучательного фосфоресцентного $T_1 \rightarrow S_0$ – перехода (K_{PL} = 5×10⁻³ мс⁻¹). Для комплекса Pd-Pc одновременно с флуоресценцией (рисунок 36) наблюдается фосфоресценция (рисунок 36) с максимумом около 1000 нм с квантовым выходом около кислорода со значением квантового выхода около 6×10⁻⁴ и K_{FL} = 0,055 µс⁻¹ даже в растворах с присутствием кислорода. Отметим, что полученные результаты в основном совпадают с данными для аналогичных соединений, приведенных в [3] (отличия до 12 нм) и такой разброс может быть обусловлен погрешностями в калибровках спектрометров. При комнатной температуре для всех исследованных металлокомплексов фталоцианинов в спектрах люминесценции наблюдается полоса около 1270 nm, которая соответствует свечению синглетного кислорода. Использование количественных измерений квантового выхода генерации синглетного кислорода при фотовозбуждении имеют большое значение для оценки эффекта спинорбитального взаимодействия и определения каналов дезактивации нижних возбужденных электронных состояний. Регистрация фосфоресценции для металлокомплексов фталоцианина три 293 К представляет существенные экспериментальные трудности и реально возможны только в случае Pd-Pc и Pt-Pc. В связи с этим были определены параметры фосфоресценции металлофталоцианиовв при 77 K, которые в значительной степени совпадают с результатами [3].

Так для свободного основания H₂-Pc, а также их металлокомплексов с различными ионами Mg(II), (II), (II) и (II) времена жизни триплетных состояний при 77 К изменяются от 1000 µс в случае Mg-Pc до 25 µс для Pd-Pc и уменьшается до 7 µс для случая Pt-Pc. При этом квантовый выход фосфоресценции имеет значение 5×10^{-6} в случае Mg-Pc и последовательно возрастает до 1×10^{-4} в случае Zn-Pc, а затем достигает 3×10^{-3} для Pd-Pc и повышается еще практически на порядок (1×10^{-2}) в случае Pt-Pc.

Такие различия в фотофизических и спектральных характеристиках металлокомплексов фталоцианинов обусловлены в определяющей степени влиянием спин-орбитального взаимодействия, которое обусловлено эффектом внутреннего тяжелого атома при увеличении массы центрального иона в ряду от Mg(II) до Pd(II) и Pt(II) [4]. Аналогичное проявление эффекта внутреннего тяжелого атома было зарегистрировано ранее для металлопорфиринов [5]. , Максимальные значения величин Φ_{Δ} характерны для соединений с ионами Pd(II) и Pt(II), что обусловлено влиянием внутреннего тяжелого атома на эффективность интеркомбинационной конверсии. Квантовый выход интерконверсии в триплетные состояния определен на основании данных о фотосенсибилизированной генерации синглетного молекулярного кислорода для исследованных соединений.

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. Дезактивация 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.

3. Vincett, P. S. Phosphorescence and Fluorescence of Phthalocyanines / P. S. Vincett, E. M. Voigt, K. E. Rieckhoff. – 1971. – Vol. 55, № 8. – P. 4131–4140.

4. Борисевич, Е. А. Внутримолекулярный эффект тяжелого атома в фотофизике органических молекул / Е. А. Борисевич, К. Н. Соловьев // УФН. – 2005. – Т. 175, № 3. – С. 247–270.

5. Старухин, А. С. Корреляция между эффективностью генерации синглетного кислорода и параметрами люминесценции фотосенсибилизаторов / А. С. Старухин, А. А. Романенко, В. Ю. Плавский // Оптика и спектроскопия. – 2022. – Т. 130, № 5. – С. 709–716.

The spectral and photophysical parameters for the metallocomplexes of phthalocyanines with different metallic ions in the center of the macrocycle has been studied at 293 K and 77 K. It was shown, that differences in spectral manifestation above mentioned compounds were due to the spin-orbital coupling effect based on internal heavy atom effect. The radiative deactivation of the lower triplet state for phthalocyanines with various ions shows essentially role of the internal heavy atom effect on the deactivation rate of the triplet state at 77 K.

Шершень Виталий Сергеевич, аспирант, младший научный сотрудник Института физики НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь, vitaliy.sergeich@mail.ru.

Ильин Артём Юрьевич, асирант, младший научный сотрудник Института физики НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь,, lnjiinwo100@mail.ru.

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

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

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

УДК 538.911

Т. А. ХАКИМОВ, Е. Н. ШИЛКО

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ТВЁРДОСПЛАВНЫХ РЕЖУЩИХ ИНСТРУМЕНТОВ ПОСЛЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПЛАЗМЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Изучена окислительная стойкость титано-вольфрамового твердого сплава T15K6, применяемого для изготовления режущих инструментов, после его модифицирования компрессионными плазменными потоками (КПП). Выявлено, что в результате высокотемпературного отжига при 700 °C в течение 20–180 минут происходит образование оксидных фаз. Было установлено, что максимальная доля оксидных фаз наблюдается после обработки образцов твердого сплава T15K6 1 и 3 импульсами КПП, что может быть связано с неравномерностью плавления фазовых составляющих твердого сплава (WC, (Ti,W)C, Co) при малом числе импульсов и формированием таких особенностей микроструктуры поверхности, как поры и трещины, которые могут способствовать проникновению кислорода из воздушной атмосферы вглубь образца. Путем взвешивания исследуемых образцов было установлено увеличение их массы после высокотемпературного отжига. По результатам анализа зависимостей масс от времени высокотемпературного отжига был определен основной механизм окисления.

Повышение срока эксплуатации твердоспланых режущих инструментов за счет изменения внутренней структуры материала имеет большое значение в связи с достаточно высокой стоимости твердых сплавов. Решение данной задачи состоит в разработке технологий упрочнения и повышения долговечности твердосплавных инструментов, которые направлены на снижение затрат на производство, энерго- и ресурсосбережение. Одними из наиболее перспективных в этом отношении являются методы упрочнения твердых сплавов, основанные на воздействии концентрированных потоков энергии. Цель работы – исследование влияния воздействия компрессионными плазменными потоками на стойкость твердого сплава T15К6 к изотермическому высокотемпературному окислению в воздушной атмосфере.

Твердый сплав обрабатывался компрессионными плазменными потоками (КПП), которые генерировались с помощью квазистационарного ускорителя типа магнитоплазменного компрессора (МПК) компактной геометрии. В настоящем исследовании параметры обработки твердого сплава Т15К6 были следующие: напряжение на системе конденсаторов – 4,0 кВ, расстояние от разрядного устройства до обрабатываемого образца – 8 см, количество импульсов – 1, 3, 5 и 7. Плазмообразующий газ – азот. Давление атмосферы азота – 3 Торр. При варьировании количества импульсов КПП меняется степень теплового воздействия на образец твердого сплава. Качественный фазовый анализ состоит в сопоставлении экспериментальных данных с таковыми из базы данных JCPDS (WC - 00-025-1047, W2C - 00-035-0776, TiC - 00-031-1400, Co - 00-015-0806, WO₃ - 01-083-0959, TiO₂ - 00-021-1276, CoWO₄ - 00-015-0867). Исследование фазового состава модифицированных образцов твердого сплава происходило на дифрактометре Ultima IV Rigaku в медном излучении (длина волны излучения 0,154178 нм) в геометрии параллельных пучков. Съемка осуществлялась в диапазоне углов 20–120 и 20–80 градусов с шагом 0,05 градусов и скоростью 2 градуса/минута. Математическое разложение дифракционных линий осуществлялось с помощью математического пакета Origin. Взвешивание исследуемых образцов твердого сплава Т15К6 до и после воздействия КПП, а также после проведения высокотемпературного отжига выполнялось с использованием аналитических весов Radwag. Оценка погрешности измерения масс получена в соответствии с методом среднего квадратичного. Для значений прямых измерений масс образцов твердого сплава относительная погрешность составила от 0,001 % до 0,008 %.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, фазовый состав твердого сплава T15K6 в исходном состоянии соответствует карбидам (Ti,W)C, WC и Co. Фаза (Ti,W)C представляет собой твердый раствор замещения на основе карбида титана (решетка TiC) с переменной концентрацией WC, существенно зависящей от температуры. Фазовый состав твердого сплава T15K6 после обработки 1 и 3 импульсами КПП соответствует исходным фазам (Ti,W)C, WC, Co и карбиду W₂C. Кроме того, на дифрактограмме образца после воздействия 7 импульсами КПП наблюдается дифракционный рефлекс, который может отвечать либо фазе β -W, либо интерметаллиду Co₃W. Фазовый состав твердого сплава T15K6 в результате воздействия 5 импульсами КПП качественно схож с таковым после обработки 7 импульсами КПП. Согласно [1; 2], такое изменение фазового состава обусловлено плавлением поверхностного слоя твердого сплава T15K6 в результате воздействия на него КПП и интенсивным перемешиванием всех компонентов, что, наряду с последующей сверхбыстрой кристаллизацией, приводит к перераспределению элементов и выделению вторых фаз (W₂C, β -W / Co₃W).

На основании полученных результатов рентгеноструктурного анализа была проведена оценка объемных долей идентифицированных фаз как до, так и после проведения высокоэнергетической плазменной обработки. После обработки КПП наблюдается общая тенденция в фазообразовании: объемная доля WC существенно снижается (от 90 % до 1–3 %), доля (Ti,W)C увеличивается приблизительно в 10 раз (от 9 % до 87–93 %), доля второй фазы W₂C варьируется в диапазоне от 4–12 %.

Высокотемпературный отжиг образцов твердого сплава T15K6 как в исходном состоянии, так и после их модифицирования KIIII, в воздушной атмосфере вызывает их окисление с выделение оксидных фаз WO_3 , TiO₂ и CoWO₄. Формирование данных фаз обусловлено термодеструкцией окислением основных фаз сплава (WC, (Ti,W)C и Co). Основное количество дифракционных максимумов соответствует оксиду вольфрама WO_3 . Кроме того, также наблюдаются дифракционные максимумы, отвечающие исходным карбидным фазам WC и (Ti,W)C.

После выполнения высокотемпературного отжига модифицированных КПП образцов твердого сплава Т15К6 и таковых в исходном состоянии в течение 180 минут качественный фазовый состав не изменился.

Согласно результатам расчета объемных долей оксидных фаз, в зависимости от времени высокотемпературного отжига и режима обработки образцов твердого сплава на оксидную фазу вольфрама WO₃ приходится от 71 до 91 % всех оксидных фаз, на фазу рутила TiO₂ – 0–12 %, тройную оксидную фазу кобальта и вольфрама CoWO₄ - 5-21 %. Следует отметить, что фаза рутила характеризуется наименьшим содержанием, что может быть связано с большей стойкостью к окислению фазы (Ti,W)С по сравнению с карбидом WC. Увеличение времени высокотемпературного отжига от 20 до 180 минут обеспечивает более продолжительную диффузию кислорода из воздушной атмосферы вглубь материала и, как следствие, рост глубины слоя, в котором происходит термодеструкция исходных фазовых составляющих твердосплавных образцов, в результате чего в анализируемом посредством рентгеноструктурного анализа слое наблюдается повышение объемных долей фазы рутила TiO₂ до 4 раз и оксидной фазы кобальта и вольфрама CoWO₄ – в 2–3 раза. Строгой корреляции объемной доли выделившихся оксидных фаз с параметрами обработки КПП не выявлено, однако, по результатам расчета можно заметить, что максимальная доля оксидных фаз наблюдается после обработки образцов твердого сплава Т15К6 1 и 3 импульсами КПП. Данный результат может быть связан как с особенностями воздействия КПП на поверхность обрабатываемого материала, так и с ее морфологией. Так, ввиду того, что диаметр плазменного пучка во всех экспериментах превышал характерные размеры образцов, а пятно области взаимодействия плазменного потока с поверхностью не являлось аксиальносимметричным относительно оси вдоль центрального электрода, по которой располагался образец, то при малом числе импульсов образец может попадать в различные по энергии области потока. Такая неоднородность обработки по поверхности может приводить к неравномерности плавления фазовых составляющих образцов, при этом возможно формирование пор и трещин, которые могут способствовать проникновению кислорода из воздушной атмосферы вглубь образца, что в свою очередь, должно привести к интенсификации процесса окисления карбидных фаз и кобальта с соответствующим увеличением объемной доли оксидных фаз.

Увеличение количества импульсов обуславливает «усреднение» оказанного высокоэнергетического плазменного воздействия и приводит к более равномерному и полному расплавлению всех фазовых составляющих твердосплавных образцов.

После высокотемпературного отжига исследуемых образцов твердого сплава T15K6 в воздушной атмосфере наблюдается прирост их массы, обусловленный формированием оксидных фаз. На рисунке 1 представлены зависимости прироста масс всех исследуемых образцов от времени высокотемпературного отжига при температуре 700°С.

Прирост массы образцов твердого сплава в результате высокотемпературного окисления подчиняется закону:

$$(\Delta m)^n = Kt,\tag{1}$$

где Δm – прирост массы на единицу площади поверхности образца,

К – показатель скорости окисления,

t – время высокотемпературного окисления,

n – показатель степени.

Согласно представленным на рисунке данным, минимальный прирост массы наблюдается для образца твердого сплава T15K6, который был модифицирован воздействием 5 импульсами КПП. Далее следуют образцы в исходном состоянии, после обработки 7, 1 и 3 импульсами КПП. Следует отметить, что различие в приросте масс между образцами начинает быть заметным после 60 минут высокотемпературного отжига при температуре 700 °C. С использованием математического пакета Origin был выполнен расчет коэффициентов *n* и *K*, входящих в выражение (1). Так, установлено, что коэффициент п находится в диапазоне значений от 0,47 до 0,64, т. е. коэффициент степенной аппроксимации близок к 0,5 и закон окисления носит параболический характер. Это позволяет сделать вывод о том, что основным механизмом окисления во всех случаях является диффузионный. Показатель скорости окисления K, согласно расчетам, принимает минимальное значение для образцов, отожженных в исходном состояния (K = $5,5 \times 10^{-7}$ г/(см²×мин.²)) и после воздействия 5 импульсами КПП (K = $3,5 \times 10^{-7}$ г/(см²×мин.²)). Соответственно, максимальные показатели коэффициента K наблюдаются для образцов, обработанных 1 импульсом (K = $8,7 \times 10^{-7}$ г/(см²×мин.²)), 7 импульсами (K = 7,9 г/(см²×мин.²)) и 3 импульсами КПП ((K = $1,0 \times 10^{-6}$ г/(см²×мин.²)). Полученные результаты находятся в соответствии с данными выполненного рентгеноструктурного анализа.



Рисунок 1 – Зависимость прироста масс образцов твёрдого сплава T15К6 от времени высокотемпературного отжига при температуре 700 °C

Таким образом, можно сделать вывод о том, что стойкость твердого сплава T15K6 к окислению определяется, в первую очередь, особенностями микроструктуры и фазового состояния его поверхности. Импульсное воздействие КПП с количеством импульсов более 3 может обеспечить формирование слоя с плотной структурой, состоящего преимущественно из твердого раствора (Ti,W)C, который будет обладать повышенной стойкостью к окислению по сравнению с таковой для исходного материала.

Список литературы

1. Углов, В. В. Модификация поверхностных слоев твердого сплава Т15К6 с покрытиями из титана и циркония под воздействием компрессионных плазменных потоков / В. В. Углов, А. К. Кулешов, Е. А. Крутилина, В. М. Асташинский, А. М. Кузьмицкий // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – № 4. – С. 81–87.

2. Структурно-фазовые превращения в поверхностных слоях твердого сплава в результате воздействия сильноточными электронными пучками / В. В. Углов [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 4. – С. 50–58.

The oxidation resistance of the T15K6 titanium-tungsten hard alloy used for the manufacture of cutting tools after its modification by compression plasma flows (CPF) has been studied. It was found that as a result of high-temperature annealing at 700°C for 20-180 minutes, the formation of oxide phases occurs. It was found that the maximum proportion of oxide phases is observed after the treatment of T15K6 1 and 3 hard alloy samples with CPF pulses, which may be due to the uneven melting of the phase components of the hard alloy (WC, (Ti,W)C, Co) with a small number of pulses and the formation features of the surface microstructure, such as pores and cracks, which can contribute to the penetration of oxygen from the air atmosphere deep into the sample. By weighing the studied samples, an increase in their mass after high-temperature annealing was established. Based on the results of the analysis of the dependences of the masses on the time of high-temperature annealing, the main mechanism of oxidation was determined.

Хакимов Тимур Алишерович, ученик 11 класса, Национальный детский технопарк, Минск, Республика Беларусь, timur12.050@gmail.com.

Шилко Егор Николаевич, ученик 11 класса, Национальный детский технопарк, Минск, Республика Беларусь, shilkoegor08@gmail.com.

Научный руководитель – Крутилина Евгения Александровна, старший преподаватель кафедры физики твердого тела и нанотехнологий, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, soldatenk@tut.by.

УДК 546.62;542.93

В. М. ШИЛЬКО МИКРОСТРУКТУРА СПЛАВА АІ-7 МАС.% Ві

Исследован сплав Al-7 мас.% Вi, испытывающий расслоение при нагреве 647 °C. Формируется неоднородная микроструктура при кристаллизации сплава. Выделения висмута и железа локализуются на границах зерен алюминия.

Сплавы алюминия, легированные легкоплавкими металлами In, Pb и Bi, исследованы недостаточно, что связано с их ограниченным применением в промышленности. Однако в последние десятилетия проявился к ним интерес [1]. Например, установлено, что сплавы системы алюминий – висмут, взаимодействуя с водой, вызывают выделения водорода, что имеет важное практическое значение с точки зрения развития водородной энергетики. При этом выявлено, что взаимодействие зависит от химического состава и микроструктуры [2].

В связи с этим проведено исследование микроструктуры сплава Al-7 мас.% Вi с использованием алюминиевого лома, содержащего до 0,3 мас.% кремния и железа.

Сплав Al-7 мас.% Ві получен сплавлением лома (алюминиевая трубка, используемая в холодильных установках) и висмута чистотой 99,999 при температуре 750 °C. Расплав заливался в графитовую изложницу, где и затвердевал в виде слитка с поперечным сечением 6×6 мм². Средняя скорость охлаждения расплава ~10 °C/с. Исследование микроструктуры выполнены с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1455 VP, имеющего приставку для рентгеноспектрального микроанализа. Определение параметров микроструктуры осуществлялось методом случайных секущих. Относительная погрешность параметров микроструктуры составила 10–15 %.

Изображение поверхности образца исследуемого сплава представлено на рис. 1*а*. Границы зерен алюминия декорируются белыми выделениями других фаз. Средний размер алюминиевых зерен равен 40 мкм. Удельная поверхность границ зерен равна 1,2 мкм⁻¹. Белые шарообразные выделения имеют средний размер 2,2 мкм.



Рисунок 1 – а) выделения фаз на границах зёрен алюминия; б) выделения висмута и железа в сплаве



Рисунок 2 - Распределение компонентов в сплаве вдоль линии сканирования электронного луча в сплаве

При больших увеличениях (рис. 16) наблюдаются яркие белые и серые выделения. Распределение компонентов вдоль линии сканирования электронного луча по поверхности исследуемого сплава представлено на рис. 2. Ярко белые выделения соответствуют висмуту, а серые выделения с полосатой структурой – железу.

Определены концентрации компонентов в различных местах шлифа сплава (спектры 3, 4 и 5 на рис. 3). Их значения представлены в таблице 1.



Рисунок 3 – Электронное изображение поверхности шлифа сплава Al-7 масс. % Ві

Таблица 1 – Концентрация компонентов в различных местах шлифа

Спектр	Компоненты, масс.%				
	Al	Bi	Si	Fe	
3	99.40	0.09	0.51	0.00	
4	99.46	0.02	0.49	0.03	
5	1.69	97.96	0.15	0.19	

В темных областях концентрация алюминия достигает 99,5 мас.%, концентрации кремния равна 0,5 мас.%, а железа – менее 0,03 мас.% соответственно. В яркобелом выделении концентрация висмута составляет 98,0 мас.%, концентрация алюминия – 1,7 мас.%, концентрация кремния и железа достигает 0,2 мас.%.

Формирование неоднородной структуры в массивном сплаве Al(Fe, Si)-7 мас.% Ві связано с особенностями диаграммы состояния системы Al–Bi. Она характеризуется высокой степенью не смешиваемостью в жидком состоянии и отсутствием промежуточных фаз. В ней имеет место расслоение жидкой фазы на две жидкости Ж₁ и Ж₂ при температурах выше 657 °C. Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии менее 1 мас.%. Поэтому при охлаждении расплава сначала происходит монотектическое превращение жидкости Ж₁. При этом выделяется алюминий, а атомы висмута и железа оттесняются к границам алюминиевых зерен Жидкость Ж₂, богатая висмутом, при дальнейшем охлаждении испытывает эвтектическое превращение, при котором выделяется висмут и алюминий. В этом случае выделения висмута являются более крупными, а выделяемый алюминий присоединяется к алюминию, который образовался при монотектической реакции. При этом выделения висмута и железа преимущественно располагаются на границах ячеек алюминия.

Таким образом, при кристаллизации сплава Al-7 мас.% Вi со средней скоростью охлаждения ~10 °C/с формируется неоднородная структура. Средний размер зерен алюминия ≈40 мкм. На границах зерен локализованы дисперсные выделения висмута и железа. Распределение кремния в сплаве более однородно по сравнению с железом и висмутом.

Список литературы

1. Козин, Л. Ф. Кинетика и механизм коррозионного растрескивания алюминия / Л. Ф. Козин, С. В. Волков, С. Г. Гончаренко, С. В. Ткач, Б. И. Данильцев // Украинский химичесий журнал. – 2009. – Т. 75, № 11. – С. 3–11.

2. Шепелевич, В. Г. Структура быстрозатвердевших сплавов Al-(0,25–2,0) мас. % Ві. / В. Г. Шепелевич // Физика и химия обработки материалов. – 2022. – № 4. – С. 32–36.

The alloy Al-7 mas.% Bi experiencing delamination when heated 647 °C was investigated. Inhomogeneous microstructure is formed during crystallization of the alloy. Bismuth and iron are localized at the boundaries of aluminum grains.

Шилько Виктор Марьянович, студент 5-го курса физического факультета, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, shilko62@gmail.com.

Научный руководитель – Шепелевич Василий Григорьевич, доктор физико-математических наук, профессор, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, shepelevich@bsu.by.

УДК 539.2

В. А. ЯКОВЧУК

СИНТЕЗ ПЕРОВСКИТНОЙ КЕРАМИКИ СИСТЕМЫ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ Вi_{1-x}Nd_xFe_{(1-z)/2}Mn_{(1-z)/2}In_zO₃ ИЗБРАННЫХ СОСТАВОВ³

Проведён предсинтез ряда твёрдых растворов системы Bi_{1-x}Nd_xFe_{(1-z)/2}Mn_{(1-z)/2}In_zO₃ при атмосферном давлении. В условиях высоких давлений (4–6 ГПа) и температур 1200–1450 °C получена керамика данной системы со структурой перовскита.

Мультиферроики – материалы, обладающие одновременно двумя или более параметрами порядка в одной фазе, привлекают к себе большое внимание исследователей из-за перспектив разнообразного практического использования вследствие предполагаемой возможности эффективного перекрёстного контроля и управления их магнитными и электрическими свойствами [1–7]. Наличие таких свойств делает данные 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 BiFeO₃. Однако, BiFeO₃ характеризуется тем, что температуры сегнетоэлектрического и магнитного фазового перехода значительно превышают комнатную температуру [2]. Наибольший интерес вызывают составы, в которых температуры сегнетоэлектрического и магнитного фазового перехода лежат в районе или несколько выше комнатной температуры. С целью получения материалов с магнитоэлектрическими свойствами, проявляющимися при оптимальных температурах, активно изучаются твёрдые растворы на основе BiFeO₃, получаемые замещением атомов в подрешётках железа и/или висмута. Исследование твёрдых растворов на основе BiFeO₃ 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 Fe³⁺. Применение техники синтеза при высоком давлении позволяет расширить область растворимости других атомов, как в подрешётке железа, так и висмута. В ряде случаев удаётся получить метастабильные перовскитные фазы только путём закалки при высоком давлении. Такие перовскитные фазы при нормальном давлении могут существовать в широкой области температур около комнатной ([8] и ссылки в ней).

Целью работы является определение условий синтеза при высоком давлении твердых растворов перовскитов-мультиферроиков в системе Bi_{1-x}Nd_xFe_{(1-z)/2}Mn_{(1-z)/2}In_zO₃.

Цель работы основывается на предпосылке о возможности образования не содержащих свинца твердых растворов мультиферроиков-перовскитов в системе $Bi_{1-x}Nd_xFe_{(1-z)/2}Mn_{(1-z)/2}In_zO_3$ при синтезе в условиях высокого давления и температур. Рассматриваемая система интересна, так как предполагается возможность существования в ней составов с близкими по значению температурами сегнетоэлектрического и магнитного фазовых переходов в оптимальной области температур.

Синтез керамики выполнялся в два этапа. На первом этапе проводился помол смеси порошков заданного состава исходных оксидов Bi_2O_3 , Nd_2O_3 , Fe_2O_3 , Mn_2O_3 и In_2O_3 марки «ос. ч.» в шаровой мельнице с добавлением этанола. Затем, после сушки, порошки прессовались в таблетки, которые проходили термообработку при температуре 870 °C в течение 5–30 мин. при нормальном давлении.

Для характеризации фазового состава продукта синтеза, как при нормальном давлении, так и керамики, синтезированной при высоком давлении, проводились рентгенодифракционные исследования с использованием автоматизированного рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 в монохроматизированном Си*Кα*-излучении.

Рентгенофазовый анализ показал, что продукт синтеза при нормальном давлении представляет собой в основном смесь нескольких фаз (рисунок 1) одна из которых – перовскит. Установлено, что оптимальным временем предсинтеза при нормальном давлении при температуре 870 °С является 15 мин. (спектр 1 на рисунке 1). Дальнейшее увеличение времени предсинтеза не приводит к существенному изменению рентгеновского дифракционного спектра (спектр 2 на рисунке 1).

Получаемый продукт после первого этапа синтеза служил шихтой для второго этапа – синтеза при высоком давлении, который проводился при давлении 4–6 ГПа и температурах 1200–1450 °C. Продолжительность синтеза составляла 2–5 мин.

³Работа выполнена при частичной поддержке БРФФИ в рамках совместного белорусско-российского (БРФФИ-РНФ) проекта Т23РНФ-086 (23-42-10024).

Синтез под высоким давлением проводился на прессовой установке ДО-138. Для получения давления на образце использовался аппарат высокого давления типа «наковальня с лункой типа ёлочка». Аппарат состоит из двух дисковых матриц из сплава ВК-6 с углублениями на рабочих торцах. В углубления устанавливается 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.



Рисунок 1 – Участок рентгеновского дифракционного спектра керамики нормального давления Bi_{1-x}Nd_xFe_{(1-z)/2}Mn_{(1-z)/2}In_zO₃ состава x = 0.1 и z = 0, синтезированной при 870 °C в течение 15 мин. (1) и 30 мин. (2). Дифракционные линии перовскитной фазы обозначены символом ПТ

На рисунке 2 в качестве примера представлен участок рентгеновского дифракционного спектра для керамики $Bi_{1-x}Nd_xFe_{(1-z)/2}Mn_{(1-z)/2}In_zO_3$ состава x = 0.6 и z = 0, синтезированного при высоком давлении.



Рисунок 2 – Участок рентгеновского дифракционного спектра керамики высокого давления $Bi_{1-x}Nd_xFe_{(1-z)/2}Mn_{(1-z)/2}In_zO_3$ состава x = 0.6 и z = 0

Видно, что на рентгеновском дифракционном спектре, представленном на рисунке 2, наблюдаются линии, в основном относящиеся к перовскиту с орторомбической Pbnm структурой [10].

Список литературы

1. Hur, N. Polarization Reversal and Memory in A Multiferroic Material Induced by Magnetic Fields / N. Hur, S. Park, H. P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, S.-W. Cheong // Electric. 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. Kumar, A. Magnetic control of large room-temperature polarization / A. Kumar, G. L. Sharma, R. S. Katiyar, R. Pirc, R. Blinc, J. F. Scott // 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 BiMO₃: 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.

10. Troyanchuk, I. O. Magnetic structure of the manganites heavily doped by Fe and Cr ions / I. O. Troyanchuk, M. V. Bushinskii, H. Szymczak, M. Baran, K. Baerner // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – Vol. 312. – P. 470-475.

Has been carried out pre-synthesis at atmospheric pressure of a number of solid solutions of the $Bi_{1-x}Nd_xFe_{(1-z)/2}Mn_{(1-z)/2}In_zO_3$ system. Obtained ceramics with perovskite structure under conditions of high pressures (4–6 GPa) and temperatures of 1200–1450 °C.

Яковчук Вероника Александровна, студентка 4-го курса физического факультета, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь.

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