

УДК 538.9
ББК 22.3
Ф50

Рекомендовано Советом физико-технического факультета ГрГУ им. Янки Купалы

Редакционная коллегия:

Г. А. Гачко (гл. ред.), *О. А. Жарнова* (зам. гл. ред.),
С. С. Ануфрик, *А. А. Маскевич*, *А. Е. Герман*

Издаётся в авторской редакции

Ответственный за выпуск *О. А. Жарнова*

Дизайн упаковки: *А. Е. Герман*

Техническое редактирование: *М. В. Вахмянина*, *Я. Я. Пекарь*

Компьютерная вёрстка: *И. П. Зимницкая*

Подготовка упаковки: *А. И. Соболева*

Ф50 **Физика** конденсированного состояния [Электронный ресурс] : материалы XXXII междунар. науч.-практ. конф. аспирантов, магистрантов и студентов (Гродно, 4–5 апр. 2024 г.) / ГрГУ им. Янки Купалы, физ.-техн. фак. ; редкол.: *Г. А. Гачко* (гл. ред.), *О. А. Жарнова* (зам. гл. ред.) [и др.]. – Объём электрон. дан. 11,9 Мбайт. – 31,0 уч.-изд. л. – Гродно : ГрГУ, 2024. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Тираж 9 экз. – Заказ 016.

ISBN 978-985-582-611-9

Рассматриваются проблемы, отражающие связи между молекулярной структурой, составом, дефектностью и физическими свойствами различных веществ, конденсированных состояний в технике, и вопросы, связанные с методикой изучения физики конденсированного состояния. Адресовано всем интересующимся вышеуказанными проблемами.

УДК 538.9
ББК 22.3

Издатель и изготовитель:

учреждение образования

«Гродненский государственный университет имени Янки Купалы».

Свидетельство о государственной регистрации издателя,

изготовителя, распространителя печатных изданий

№ 1/261 от 02.04.2014.

Ул. Ожешко, д. 22, 230023, Гродно, Республика Беларусь.

www.grsu.by

ISBN 978-985-582-611-9

© Учреждение образования
«Гродненский государственный университет
имени Янки Купалы», 2024

СЕКЦИЯ 1. ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 543.421.424,620.187

С. Н. АНУЧИН, М. С. БОГДАНОВИЧ

ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ОСАЖДЁННЫХ НАНОСТРУКТУР ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

В работе исследованы оптические свойства, морфология и структура покрытий из наночастиц цветных металлов (Zn, Co), полученных методом лазерной абляции в дистиллированной воде. Установлено, что спектры поглощения растворов исследуемых наночастиц имеют максимумы в УФ- и видимой областях. Методами атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии определены размеры наночастиц исследуемых металлов и микроморфология осажденных покрытий в водной среде.

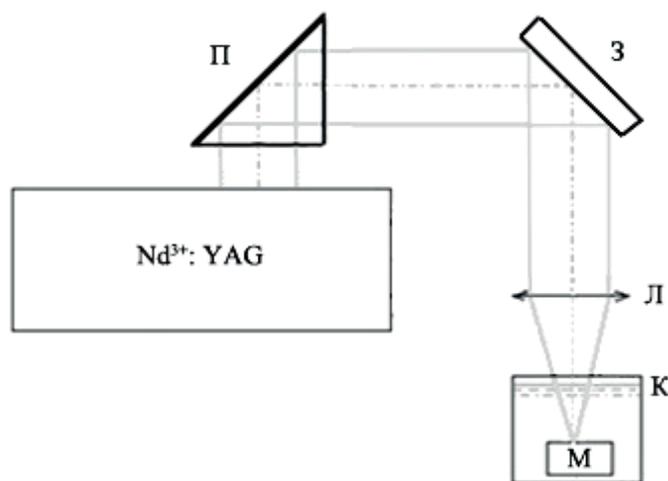
Активное исследование низкоразмерных веществ и соединений обусловлено, прежде всего, их энергетической насыщенностью и уникальными физико-химическими свойствами. В настоящее время особое внимание уделяется исследованиям взаимосвязи размерных параметров наночастиц цветных металлов с их физическими и химическими свойствами, важными для практического применения [1; 2].

Наноструктурированные материалы широко используются в различных отраслях промышленности, электронике, машиностроении, получении новых композитных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами. В этой связи, получение наночастиц и изучение их размерных параметров является весьма актуальным.

Анализ литературных источников показывает, что, несмотря на множество работ, механизм формирования наночастиц цветных металлов в различных средах изучен не в полной мере [3; 4].

Исходя из выше изложенного, целью настоящей работы является исследование размерных параметров наночастиц цветных металлов Zn и Co, полученных при лазерной абляции в водной среде.

Схема экспериментальной установки [5] представлена на рисунке 1. Спектры поглощения исследуемых наночастиц цинка и кобальта регистрировались на спектрофотометре Spescord 200. Морфология и размерные параметры осажденных на диэлектрические покрытия (стеклянные подложки) наночастиц исследовались на атомно-силовом микроскопе NT-206. Размеры отдельных частиц определялись из светлопольных изображений на просвечивающем электронном микроскопе JEM-1011.



Nd³⁺:YAG – лазер (LotisLS-2147, $\lambda = 1064$ нм); П – поворотная призма; З – ИК зеркало;
Л – фокусирующая линза ($f = 614$ мм); К – кварцевая кювета с дистиллированной водой; М – мишень (металл)

Рисунок 1 – Экспериментальная установка для получения наночастиц методом лазерной абляции в жидкости

Вначале были исследованы спектры поглощения растворов наночастиц, полученных при лазерной абляции.

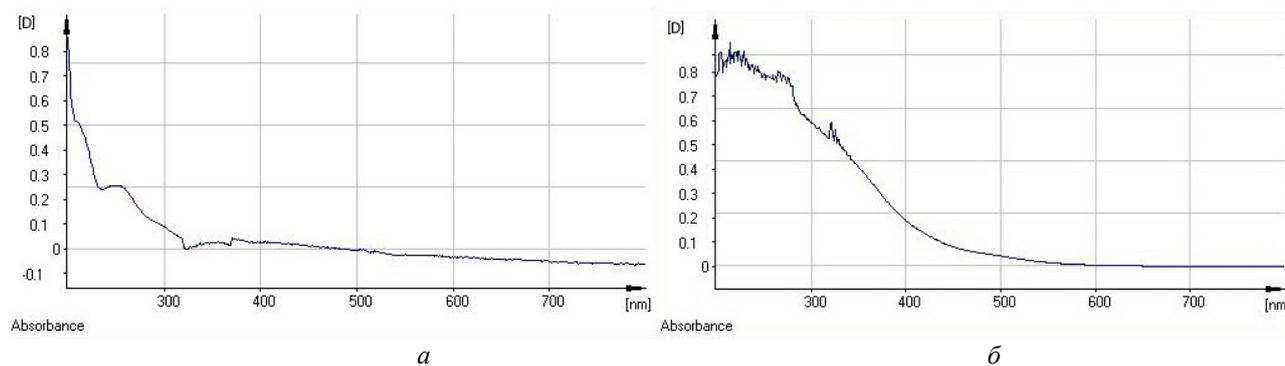


Рисунок 2 – Спектры оптической плотности коллоидных растворов наночастиц: а) цинк, б) кобальт

Как видно из рисунка 2, все спектры имеют характерные максимумы в УФ-области, связанные с наличием наночастиц в растворе. Для спектра цинка (рисунок 2а) наблюдается два максимума – сравнительно узкий в области 270 нм и пологий – в области 400 нм. Для наносuspension кобальта (рисунок 2б) характерно наличие широкой полосы поглощения, содержащей три уширенных максимума, расположенных в области 230–400 нм, причём наиболее интенсивный, УФ, соответствует $\lambda \approx 230$ нм.

Далее исследовались наночастицы цинка и кобальта, осаждённые на стеклянные пластинки (рисунки 3–4). Для определения морфологии, размерных параметров и формы полученных наночастиц использовались методы зондовой и просвечивающей электронной микроскопии.

На рисунке 3а, б приведены АСМ и ПЭМ изображения наночастиц, осаждённых из коллоидного раствора при лазерной абляции цинка.

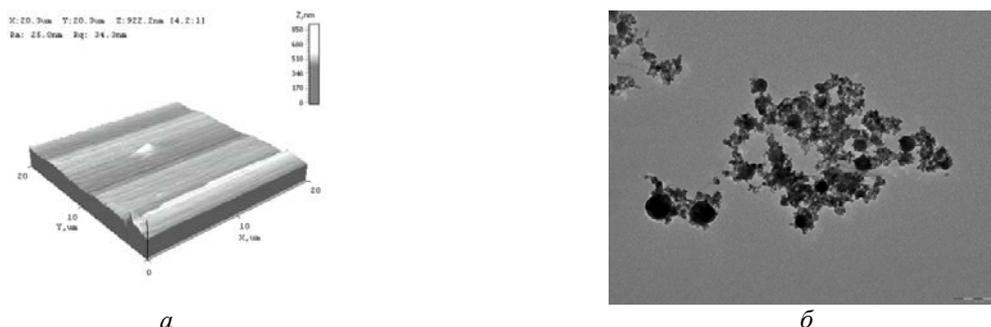


Рисунок 3 – а) АСМ изображения наночастиц цинка; б) ПЭМ наночастиц цинка. Длина масштабной линии 200 нм

Как видно из рисунка 3а, на снимке наблюдается волнообразное распределение наноструктур. Размеры наноструктур на гребне достигают ~ 600 нм, а в понижениях – до 200 нм. Сама структура покрытия образована нитевидными наночастицами размерами 25–35 нм, без выраженной структуризации. При этом выделяется единственный конгломерат с размерами $\sim 1 \times 0,5$ мкм. Представленные на снимке ПЭМ наночастицы цинка (рисунок 3б), характеризуются, в основном, мелкими размерами (диаметр 10–15 нм) и сферической формой. Все они различимы, но расположены достаточно близко и вследствие взаимного притяжения образуют хаотичные скопления. На снимке присутствуют также более крупные наноструктуры, размерами ~ 80 –110 нм, сформированные, вероятно, из более мелких. Отмечено, что мелкие наночастицы имеют тенденцию к коагуляции.

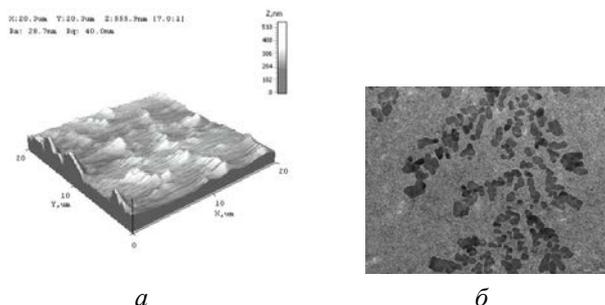


Рисунок 4 – а) АСМ изображения наночастиц кобальта; б) ПЭМ наночастиц кобальта. Длина масштабной линии 500 нм

Представленная на рисунке 4а поверхность содержит упорядоченные вытянутые конгломераты, образованные из наноструктур пирамидальной формы различных размеров и разной степени агрегации. Размеры наблюдаемых конгломератов равны $3 \times 1,5$ мкм по основанию и до 500 нм по высоте. Наиболее мелкие наночастицы имеют размеры 28–40 нм. Наночастицы кобальта, представленные на рисунке 4б, распределены хаотично. Наиболее мелкие наночастицы, размерами 50×80 нм, кубической формы, слипаются и образуют продолговатые структуры. Более крупные наночастицы (~300 нм и более) из-за агломерации приобретают более сложные формы (призматические и проч.) и образуют упорядоченные структуры.

Список литературы

1. Наноматериалы и нанотехнологии / под ред. В. Е. Борисенко, Н. К. Толочко. – Минск : Изд. Центр БГУ, 2008. – 375 с.
2. Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment / S. I. Dolgaev, A. V. Simakin, V. V. Voronov [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2002. – Vol. 186. – P. 546–551.
3. Goncharov, V. K. Possibilities of Obtaining Nickel Nanoparticles in an Aqueous Medium Using Laser Action / V. K. Goncharov, K. V. Kozadaev, M. I. Markevich, M. V. Puzyrev and D. L. Slavashovich // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2008. – Vol. 81, № 2. – P. 217–222.
4. Recent advances in ZnO nanostructures and thin films for biosensor applications: review / S. K. Arya, S. Saha, J. E. Ramirez-Vick [et al.] // Anal. Chim. Acta. – 2012. – Vol. 737. – P. 1–21.
6. 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.

In this work investigated the optical properties, morphology and structure of coatings made of nanoparticles of non-ferrous metals (Zn, Co) obtained by laser ablation in distilled water. It was established that the absorption spectra of solutions of the nanoparticles under study have maxima in the UV and visible regions. The sizes of nanoparticles of the metals under study and the micro-morphology of deposited coatings in an aqueous environment were determined using atomic force and transmission electron microscopy methods.

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

Богданович Максим Сергеевич, студент 4-го курса специальности «Компьютерная физика» физико-технического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, Ykovec_PS_20@student.grsu.by.

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

УДК 543.421/.424,547.022

С. Н. АНУЧИН, П. С. ЯКОВЕЦ

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСА РОДАМИНА 6G С КУКУРБИТ[7]УРИЛОМ

В работе исследованы условия формирования и свойства комплексов включения (КВ) красителя родамин 6G с комплексообразователем кукурбит[7]урилом. Исследованы спектральные характеристики КВ родамина 6G с учётом стерических факторов молекулы, её функциональных групп и свойств комплексообразователя.

Эффективность генерации жидкостных лазеров на красителях прежде всего определяется фотофизическими и фотохимическими свойствами активной среды – растворами красителей. В зависимости от длины волны накачки в качестве растворителей используются различные органические вещества: до 300 нм – циклогексан, этиленгликоль, глицерин, этанол, метанол и др.; для диапазона 300–400 нм – ДМСО, ДМФА, ТГФ, этанол, метанол и др.; для видимого и ближнего ИК-диапазона – толуол, хлорбензол, хлороформ, бензиловый спирт и другие [1]. Многие из перечисленных растворителей в силу своей токсичности, малодоступности используются редко, поэтому наиболее универсальным растворителем является этанол, с которым большинство красителей эффективно генерируют. Перспективным растворителем является также деионизованная вода, которая по своим термооптическим, химическим, токсикологическим и экономическим показателям является предпочтительной. Однако молекулы большинства эффективных красителей в воде не генерируют при достижении оптимальных концентраций (10^{-3} – 10^{-5} моль/дм³). При таких концентрациях красителя в растворе образуются ди- и олигомеры, что резко снижает эффективность генерации за счет роста потерь [2]. Для устранения этого эффекта необходимо защитить молекулы красителя, снизив потери на триплетное поглощение и ингибировав фотохимические реакции. В литературе предложены различные варианты создания защитной оболочки молекул красителей путем внесения в водный раствор различных добавок [3]. Используемый в данной работе комплексооб-

разователь – кукурбит[7]урил (К[7]У) – 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. Комплексы включения могут образовываться при смешивании комплексообразователя и красителя либо в сухом состоянии, либо в растворах или суспензиях [4].

Приготовление комплекса включения проводилось методом термической активации. Вначале кукурбит[7]урил растворяли в дистиллированной воде до необходимой концентрации, далее при перемешивании добавляли этанольный раствор родамина 6G до необходимого соотношения вода-этанол. Формирование комплексов включения осуществлялось путем нагревания приготовленного раствора до 60 °С и с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Молярное соотношение красителя и комплексообразователя в растворе равнялось 1:1, что соответствует концентрациям $\sim 0,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. В водно-этанольном растворе соотношение водной и этанольной составляющей равнялось 1:1.

Эффективность встраивания определялась по изменениям в спектрах ИК-поглощения комплекса включения красителя по сравнению с исходным красителем и комплексообразователем. Спектры ИК-поглощения измерялись на ИК-Фурье спектрометр NicoletIS 10.

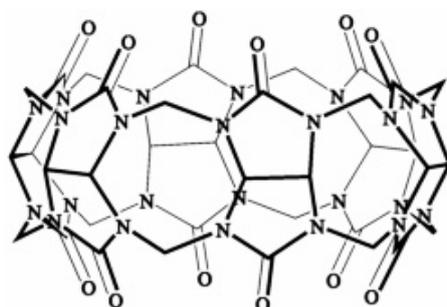


Рисунок 1 – Структурная формула кукурбит[7]урила

Таблица 1 – Основные параметры красителя родамин 6G [1; 7]

| № | Структурная формула | $\lambda_{\text{пол}}^{\text{max}}$, нм | $\lambda_{\text{флуор}}^{\text{max}}$, нм | $\eta_{\text{флуор}}$, % | $V_{\text{кр}}$, Å ³ |
|---|--|--|--|---------------------------|----------------------------------|
| 1 | Родамин 6G(R6G) (C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ₃ Cl) | 532 | 565 | 95 | 2564,66 |

Для анализа условий встраивания в полость кукурбит[7]урила, краситель подбирался по эффективности генерации и размеру молекул (рисунок 1). Объем полости К [7] У составляет 279 Å³, диаметр – 7,3 Å, высота тора – 9,1 Å [5]. Поскольку эффективное комплексообразование может происходить только при соответствии линейных размеров молекулы красителя и объема полости, был проведен расчёт объема молекулы красителя и линейных размеров её функциональных групп (таблицы 1 и 2) [7].

Таблица 2 – Структурные элементы красителя R6G, их объёмы и линейные размеры [7]

| № | Структурный элемент молекулы красителя | Объём, Å ³ | Длина, Å | Ширина, Å |
|---|--|--|----------|-----------|
| 1 | –CH ₃ | 44,00 | 3,87 | 3,96 |
| 2 | –NH(C ₂ H ₅) | 92,78 | 8,16 | 3,96 |
| 3 | =NH(C ₂ H ₅) | 91,30 | 8,03 | 3,96 |
| 4 | | 599,81 (410,67 – COOC ₂ H ₅) | 13,22 | 4,12 |
| 5 | | 1692,77 | 17,99 | 7,12 |

На рисунке 2 приведены ИК-спектры поглощения родамина 6G, его комплекса включения и кукурбит[7]урилла. Как видно, в спектре комплекса включения родамина 6G проявляются новые полосы при частотах 790 см^{-1} , 960 см^{-1} (скелетные колебания $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$, соответственно), 1180 см^{-1} (валентные колебания $-\text{C}-\text{O}$ в $\text{ArC}-\text{OH}$), 1225 см^{-1} (деформационные симметричные колебания $-\text{CH}_3$), 1720 см^{-1} (валентные колебания $-\text{C}-\text{O}$ карбоновых кислот) и 2340 см^{-1} (валентные асимметричные колебания группы $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$), характерные для К[7]У. При этом в спектре КВ наблюдается общее снижение интенсивности всех полос красителя. Полосы, соответствующие роданину 6G, в спектре комплекса включения испытывают как гипсохромное, так и батохромное смещение относительно своего исходного положения. Наиболее значительное смещение испытывает полоса при 1050 см^{-1} ($+25\text{ см}^{-1}$), соответствующая валентным асимметричным колебаниям группы $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ флуоронового ядра. Для комбинационной полосы 2940 см^{-1} (резонанс Ферми) наблюдается гипсохромное смещение на -28 см^{-1} , связанное с деформационными колебаниями групп $-\text{CHO}$ при $\sim 1390\text{ см}^{-1}$. Линия 3340 см^{-1} (валентные колебания $-\text{NH}$) в КВ R6G+K[7]U испытывает незначительное гипсохромное смещение ($\sim -7\text{ см}^{-1}$) и теряет $\sim 30\%$ интенсивности, что может свидетельствовать об экранировке концевых групп ($-\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)$) цепи сопряжения красителя. Наблюдаемое смещение указанных полос колебаний может быть обусловлено межмолекулярным взаимодействием, вследствие образования водородных связей с внешней оболочкой К[7]У. Значительное снижение частот валентных колебаний флуоронового ядра может свидетельствовать о встраивании его части в полость молекулы кукурбитурилла.

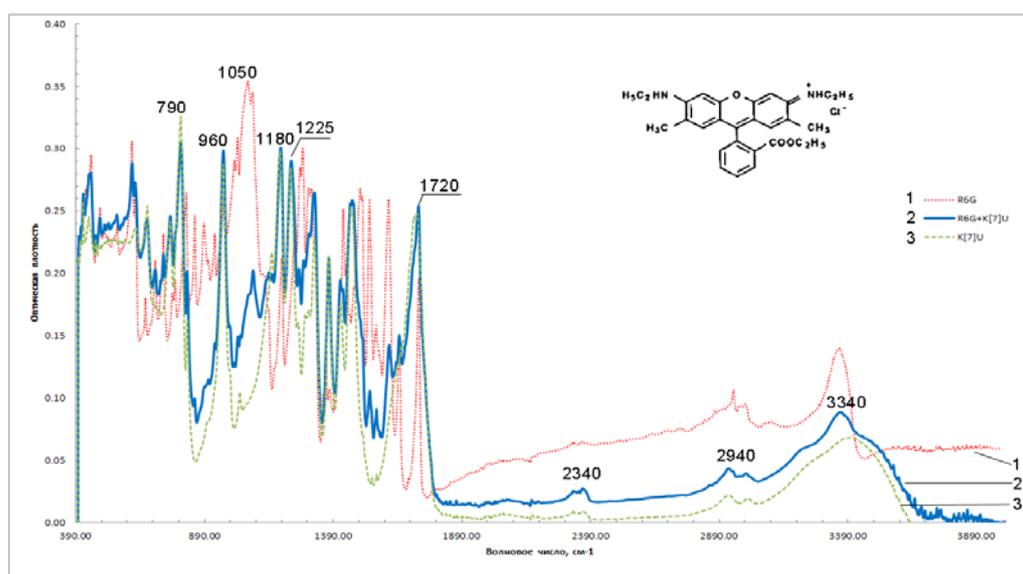


Рисунок 2 – ИК-спектры поглощения родамина 6G(1), его комплекса включения с кукурбит[7]урилом в соотношении 1:1 (2) и кукурбит[7]урилла (3)

Родамин 6G содержит замещённые этиламино- и иминогруппы на концах цепи сопряжения ядра молекулы. Наличие этих групп и этилбензоата приводит к делокализации заряда в цепи сопряжения роданинового ядра, что значительно усиливает взаимодействие с полостью молекулы кукурбит[7]урилла. Формирование комплексов включения, вероятно, осуществляется путём образования водородных связей концевых этилированных аминогрупп с атомами кислорода в поральной области тора. Участие этилбензоатного остатка в комплексобразовании требует дополнительных исследований.

Список литературы

1. Brackmann, Ulrich. *Lambdachrome. Laser Dyes* / Ulrich Brackmann // Lambda Physik AG D-37079, Goettingen, Germany, 3rd Edition, 2000. – 294 p.
2. 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.
3. Исследование особенностей формирования комплекса включения β -циклодекстрина с роданином 6Ж / М. М. Асимов [и др.] // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 1997. – № 12.
4. Капустин, М. А. Методы получения нанок комплексов 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.
5. Герасько, О. А. Супрамолекулярная химия кукурбитурилов / О. А. Герасько, Д. Г. Самсоненко, В. П. Федин // *Успехи химии*. – 2002. – Т. 71, № 9. – С. 840–861.

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

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

8. Справочные таблицы основных спектроскопических данных (ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопия и масс-спектрометрия) // КОХ ХФ. – Минск : БГУ, 2001. – 44 с.

In this work, the conditions for the formation and properties of inclusion complexes (IC) of the dye rhodamine 6G with the complexing agent cucurbit[7]uril were studied. The spectral characteristics of the IC rhodamine 6G were studied taking into account the steric factors of the molecule, its functional groups and the properties of the complexing agent.

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

Яковец Павел Сергеевич, студент 4-го курса специальности «Физика (научно-педагогическая деятельность)» физико-технического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, Ykovec_PS_20@student.grsu.by.

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

УДК 669.295

А. С. БЕЛЯЕВА, А. И. МАКАЕВА

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ, ПОДВЕРГНУТЫХ АЗОТИРОВАНИЮ

В работе были исследованы структурно-фазовые изменения в титановых сплавах Ti-6,5Al-2Mo, подвергнутых ионно-плазменному азотированию при различных временных промежутках длительностью от 2 до 8 часов при температуре 550 °С в газовой смеси химически чистого азота при плавном понижении напряжении смещения, подаваемого на образец от –600 В до –500 В. Методом рентгеноспектрального микроанализа определен химический состав образцов до и после азотирования. Методом рентгеноструктурного анализа проведен качественный фазовый анализ. При больших временах азотирования спектров было определено присутствие нитрида TiN. Выявлены закономерности изменения параметров кристаллической решетки в зависимости от времени азотирования. В работе анализируются процессы и механизмы ионно-плазменной модификации приповерхностных слоев технически важных титановых сплавов, используемых в аэрокосмической промышленности.

Введение. Титановые сплавы получили широкое применение в различных областях науки и техники, таких как медицина, авиастроение, цветная металлургия, химическая, нефтехимическая и другие виды промышленности, постепенно вытесняя алюминий и нержавеющей сталь. К несомненным достоинствам титановых сплавов можно отнести тугоплавкость, коррозионную стойкость, немагнитность, биологическую инертность, высокую удельную прочность и термостойкость. Однако исходных свойств титановых сплавов не всегда достаточно для различных сфер их применения. Как правило, для достижения необходимого комплекса свойств, титановые сплавы необходимо подвергать упрочняющей обработке. Для повышения износостойкости и трибологических свойств применяются 2 основных метода: нанесение покрытий высокой твердости методом физического осаждения из паровой фазы (PVD) и процессы элементарной диффузии с использованием кислорода (термическое окисление) или азота (азотирование). В большинстве случаев для обработки поверхности применяется газовое и ионно-плазменное азотирование. Существенным недостатком процесса газового азотирования титановых сплавов является большая длительность обработки – до нескольких десятков часов. Поэтому наиболее перспективным методом является ионно-плазменное азотирование (ИПА), которое позволяет наряду с большой скоростью насыщения получать контролируемую структуру поверхностного слоя при сохранении механических свойств основы материала с учетом условий эксплуатации изделий.

Особенности процесса азотирования. Плазменное азотирование повышает износостойкость титановых сплавов за счет образования тонкого поверхностного слоя, состоящего из нитридов титана TiN и Ti_2N . Изучив литературные источники с авторскими исследованиями, можно утверждать, что ИПА обеспечивает получение упрочненных слоев толщиной 0,07–0,20 мм за 3–6 ч в зависимости от марки титанового сплава [12; 13]. Тем не менее, нитридная пленка на поверхности сплава отрицательно влияет на эффективность процесса, так как скорость диффузии азота в нитриде титана во много раз меньше, чем в α - и β -фазах. Обработка титановых сплавов плазменным азотированием обычно требует высоких температур (700–1100 °С), которые способствуют пагубным микроструктурным изменениям в титановых подложках, образованию хрупких поверхностных слоев и

ухудшению механических свойств, особенно усталостной прочности. Поэтому нахождение эффективного способа предотвращения формирования нитридной пленки в течение процесса даст возможность получить расширенные технологические возможности, которые позволят более полно контролировать распределение свойств в поверхностных слоях титановых сплавов за счет управления параметрами технологического процесса. Технологическими факторами, влияющими на эффективность ИПА материалов, являются температура процесса, продолжительность насыщения, давление, состав и расход рабочей газовой смеси. В данной работе протекал низкотемпературный процесс (температура протекания 550 °С процесса близка к температуре рекристаллизации – 450–600 °С), смесь состояла из чистого азота.

Материалы, оборудование и методики исследования. ИПА подвергали образцы титановых сплавов С-2, С-5, С-9 с временем выдержки 2 ч, 4 ч, 8 ч соответственно при температуре 550 °С при напряжении 600 В с плавным понижением до 500 В. При исследовании использовался диагностический прибор (Regaku) и соответствующие методы диагностики (метод рентгеноспектрального микроанализа, рентгеноструктурный анализ, состав, фазовый состав, параметры кристаллической решетки, изображение поверхности).

Результаты исследований. При взаимодействии титана с азотом содержание азота в поверхностном слое может достигать 50 ат %, благодаря чему становится возможным формирование стехиометрического нитрида TiN_x ($x = 0.58$ 1/00) с кубической кристаллической решеткой. О формировании нитрида титана говорит также и внешний вид образцов (золотистая поверхность). Методом рентгеноструктурного анализа, проведен качественный фазовый анализ о присутствии нитрида титана. Присутствие пиков, относящихся к TiN, можно обнаружить только на образце С-9, который подвергался азотированию в течение 8 часов. Проанализировав полученные данные, можно утверждать, что ИПА наряду с образованием поверхностного слоя TiN , также вызывала деформацию кристаллической решетки, о чем свидетельствуют сдвиги дифракционных линий, принадлежащих титану. Методом рентгеноспектрального микроанализа определен химический состав образцов до и после азотирования. При всех временах азотирования условиях процентное содержание $\alpha-Ti$, можно считать значительным, поскольку N является сильным стабилизатором α -типа [13]. На графике можно заметить смещение одного из дальних пиков в сторону увеличения угла и, следовательно, уменьшения параметра кристаллической решетки при увеличении времени азотирования от 2 до 4 часов. При увеличении времени азотирования от 4 до 8 часов наблюдается смещение пика на исходное положение относительно времени азотирования 4 ч. Такое поведение можно объяснить выделением из твердого раствора нитридной фазы TiN .

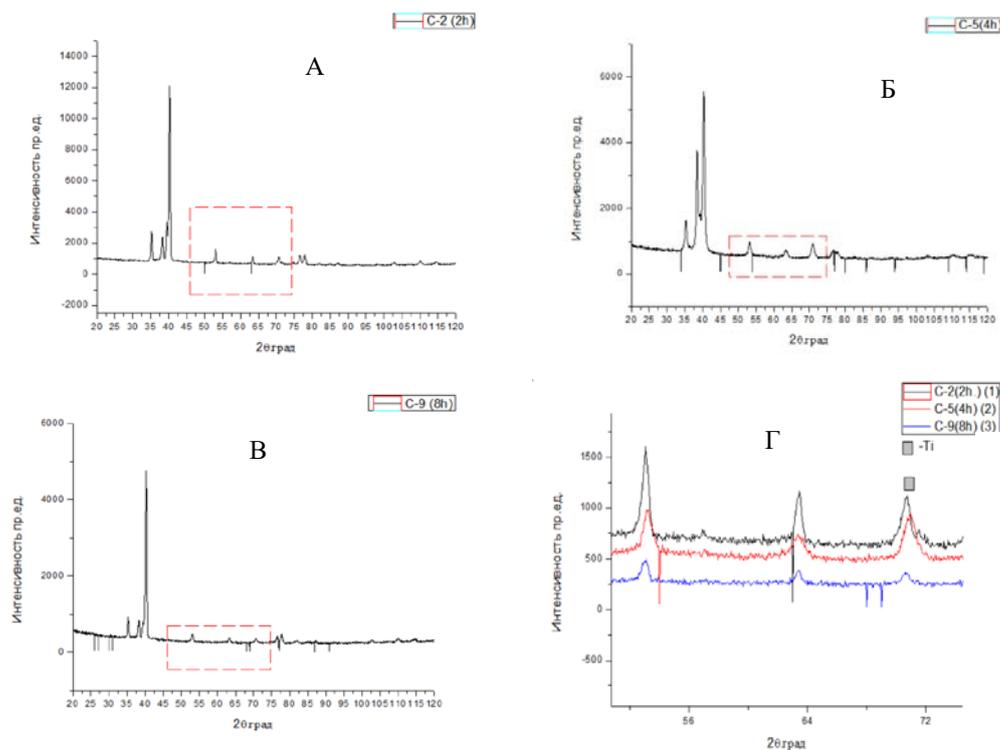


Рисунок 1 – Рентгенограммы азотированных образцов:

С-2 – при времени 2 часа (А)

С-5 – при времени 4 часа (Б)

С-9 – при времени 8 часов (В).

Увеличенные участки соответствующих рефрактограмм – (Г)

Таблица 1 – Структурный состав образцов после азотирования

| Элемент | C-2(Атом. %) | C-5(Атом. %) | C-9(Атом. %) |
|---------|--------------|--------------|--------------|
| N | 8,26 | 1,19 | 10 |
| Al | 10,42 | 10,65 | 10,42 |
| Ti | 77,68 | 84,18 | 75,8 |
| V | 1,86 | 1,98 | 1,95 |
| Zr | 0,97 | 1,17 | 1,01 |
| Mo | 0,82 | 0,83 | 0,83 |
| Сумма | 100 | 100 | 100 |

Таким образом, в приповерхностном слое образца C-9 со временем азотирования 8 часов образовался нитрид титана TiN и твердый раствор азота в титане.

Список литературы

1. Lei, M. K. Wear and corrosion properties of plasma-based low-energy nitrogen ion implanted titanium / M. K. Lei, Y. X. Ou, K. S. Wang, L. Chen // *Surface & Coatings Technology*. – 2011. – Vol. 205. – P. 4602–4607.
2. Balasubramanian, K. Surface properties of Ti-6Al-4V alloy treated by plasma ion nitriding process / K. Balasubramanian, S. R. Bragadeesvaran, S. Ajay Adarsh, M. Baranitharan, K. Gokulakrishnan // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – Vol. 45, Part 2. – P. 957–961.
3. Qayyum, A. Spectroscopic evaluation of nitrogen glow discharge for the surface nitriding of Ti-6Al-4V alloy / A. Qayyum, Mubashair Imran, Majid Khan, S. Ahmad, Attaullah Shah // *Surfaces and Interfaces*. – 2024 – Vol. 44, 103806.
4. Tarnowska, M. Shaping the structure and properties of titanium and Ti6Al7Nb titanium alloy in low-temperature plasma nitriding processes / M. Tarnowska, T. Borowska, S. Skrzypek, K. Kulikowska, T. Wierzchońa // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 864, 158896.
5. Afsaneh Edrisy. Plasma Nitriding of Titanium Alloys *Plasma Science and Technology* / Afsaneh Edrisy, Khorameh Farokhzadeh // *Progress in Physical States and Chemical Reactions*. – 2016. – Chapter 3.
6. Abd El-Rahmana, A. M. Mechanical and ellipsometry measurements of thin TiN layer prepared by PIII / A. M. Abd El-Rahmana, M. Raaif, S. H. Mohameda, A. Kolitsch // *Materials Chemistry and Physics*. – 2012. – Vol. 132. – P. 91–95.
7. Taktaka, S. Diffusion kinetics of explosively treated and plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy / S. Taktaka, H. Akbulutb // *Vacuum*. – 2004. – Vol. 75. – P. 247–259.
8. Mariana Correa Rossi. A detailed analysis of the structural, morphological characteristics and micro-abrasive wear behavior of nitrided layer produced in (CP-Ti), + (Ti-6Al-4V), and (TNZ33) type Ti alloys / Mariana Correa Rossi, Pedro Akira Bazaglia Kuroda, Larissa Solano de Almeida, Luciana Sgarbi Rossino, Conrado Ramos Moreira Afonso // *Journal of materials research and technology* – 2023. – Vol. 27. – P. 2399–2412.
9. Koval, N. N. Low-energy high-current plasma immersion implantation of nitrogen ions in plasma of non-self-sustained arc discharge with thermionic and hollow cathodes / N. N. Koval, A. I. Ryabchikov, D. O. Sivin, I. V. Lopatin, O. V. Krysin, Yu. H. Akhmadeev, D. Yu. Ignatov // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – Vol. 340. – P. 152–158.
10. Vlcak, P. The effect of nitrogen saturation on the corrosion behaviour of Ti-35Nb-7Zr-5Ta beta titanium alloy nitrided by ion implantation / P. Vlcak, J. Fojt, Z. Weiss, J. Kopecek, V. Perina // *Surf Coat Technol* 2019; 358: 144–52.
11. Silva, L. L. G. da. Corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy treated by plasma immersion ion implantation process / L. L. G. da Silva, M. Ueda, M. M. Silva, E. N. Codaro // *Surface & Coatings Technology*. – 2007. – Vol. 201. – P. 8136–8139.
12. Arzamasov, B. N. Ion Chemical-Thermal Treatment of Alloys / B. N. Arzamasov, A. G. Bratuhin, U. S. Eliseev, T. A. Panaio-ti. – Moscow : Bauman Moscow State Technical University Publ., 1999. – 400 p.
13. Drobov A. N. Some problems of titanium alloys nitriding for medical and aviation applications. *Sovremennye metody i tekhnologii sozdaniya i obrabotki materialov: sb. nauch. Kn. 2 [Modern Methods and Technologies of Creation and Processing of Materials: Collection of Scientific Papers. Book 2]*. – Minsk : Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, 2016. – P. 98–104.

In this work, structural and phase changes in Ti-6.5Al-2Mo titanium alloys subjected to ion-plasma nitriding at various time intervals lasting from 2 to 8 hours at a temperature of 550 °C in a gas mixture of chemically pure nitrogen with a gradual decrease in the bias voltage applied to the sample from –600 V to –500 V were investigated. The chemical composition of the samples before and after nitriding was determined by X-ray spectral microanalysis. By the method of X-ray structural analysis, a qualitative phase analysis was carried out. At «long nitriding times» of the spectra, the presence of TiN nitride was determined. The patterns of changes in the parameters of the crystal lattice depending on the nitriding time are revealed. The paper analyzes the processes and mechanisms of ion-plasma modification in the surface layers of technically important titanium alloys used in the aerospace industry.

Беляева Анастасия Сергеевна, студент, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, nastya.bel.221004@gmail.com.

Макаева Александра Игоревна, студент, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, aliaksandramakayeva@gmail.com.

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

УДК 539.534.9;620.178.152.341.3

Ю. В. БОРИСЕНКО
**МИКРОТВЁРДОСТЬ СТАЛИ,
 ОБЛУЧЁННОЙ МОЩНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ПУЧКОМ ИОНОВ**

Исследовано влияние облучения мощным импульсным пучком ионов углерода с энергией $E = 250$ кэВ при плотностях тока 25 и 65 А/см² единичным импульсом длительностью 100 нс, микротвердость стали 65. Обнаружено, что такая обработка приводит к уменьшению микротвердости на 13–23 %.

В последнее время научный и практический интерес представляет обработка металлов и сплавов мощными импульсными ионными пучками (МИИП), результатом которой является модификация свойств их поверхностного слоя за счёт структурно-фазовых превращений, протекающих в условиях быстрого нагрева, плавления и испарения с последующим охлаждением поверхностного слоя со скоростями $\sim 10^9$ – 10^{10} К/с [1; 2]. Кроме того, взаимодействие МИИП с поверхностью материалов приводит к таким динамическим процессам, как термоупругие напряжения и ударные волны, что влияет на физико-механические свойства, в том числе и микротвердость [3].

В данной работе проведено исследование влияния облучения МИИП на микротвердость стали 65, которая была выбрана из-за ее относительно простого состава, структуры и широкого использования в промышленности.

Объектом исследования являлись образцы закаленной стали, химический состав которой приведён в таблице 1. Облучение импульсным пучком ионов C_n^+ и H^+ с энергией $E = 250$ кэВ проводилось на ускорителе ТЕМП-4 [2] при плотностях тока $j = 25$ и 65 А/см² числом импульсов $N = 1$ и длительностью импульса $\tau = 100$ нс. Моделирование пространственных распределений внедренных ионов и вакансий в исследуемой мишени осуществлялось с помощью программы SRIM.

Таблица 1 – Химический состав стали 65 (вес. %)

| Fe | C | Mn | Si | Cr |
|--------|-----------|-----------|-----------|-------|
| основа | 0.62–0.70 | 0.50–0.80 | 0.17–0.37 | <0.25 |

Измерения микротвердости проводились на цифровом приборе DHV-1000. Для исключения масштабного фактора использовались различные нагрузки на индентор $F: F_1 = 0.098$ Н, $F_2 = 0.245$ Н, $F_3 = 0.490$ Н, при этом выдержка под каждой из них составляла $t = 10$ с. Относительная погрешность измерения микротвердости не превышала 4 %.

Метод измерения микротвердости по Виккерсу состоит во вдавливании четырёхгранной алмазной пирамиды с углом в вершине 136°. Схема нагружения представлена на рисунке 1.

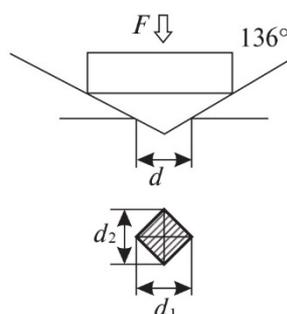


Рисунок 1 – Схема нагружения индентора по методу Виккерса [4]

Согласно ГОСТ 9450-76 микротвердость по Виккерсу определяется как усилие, приходящееся на единицу поверхности отпечатка [5]:

$$HV_{\mu} = 1.8544 \cdot \frac{F}{\langle d \rangle},$$

где $\langle d \rangle$ – среднее значение измеренных длин диагоналей отпечатка, найденное как $\langle d \rangle = (d_1 + d_2)/2$.

Глубину проникновения индентора находят по формуле: $h = \langle d \rangle / 7$.

Моделирование показало, что величина среднего проецированного пробега ионов углерода в исследуемой мишени $R_p = 0.32$ мкм, при этом максимальная концентрация вакансий залегает на глубине 0.25 мкм, что составляет примерно $0.8 \cdot R_p$.

На рисунке 2 представлены зависимости изменения микротвердости от глубины проникновения индентора для образцов в исходном состоянии и после облучения МИИП.

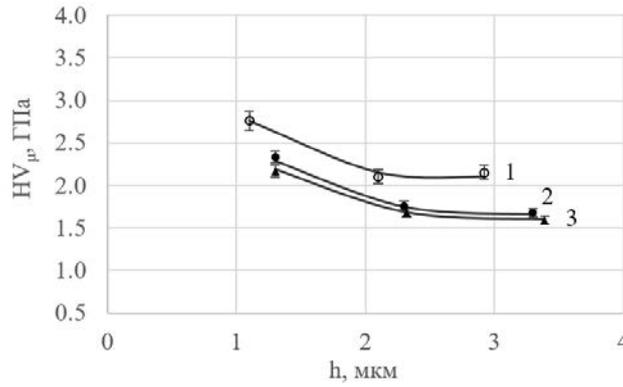


Рисунок 2 – Микротвёрдость стали до (1) и после облучения МИИП с плотностями тока $j = 25$ А/см² (2) и 65А/см² (3)

Для исходного образца наблюдается монотонное уменьшение микротвёрдости с увеличением глубины проникновения индентора, связанное с наклёпом поверхностного слоя в результате его подготовки (шлифовки и полировки). Для глубины индентирования $h_1 = 1.2$ мкм значение HV_{μ} составляет 2.63 ГПа, а для $h_2 = 2.9$ мкм – 2.09 ГПа. Обработка МИИП при плотностях тока $j = 25$ и 65 А/см² приводит к уменьшению HV_{μ} , при этом полученные зависимости HV_{μ} имеют такой же характер монотонного уменьшения, как и для исходного образца. Следует отметить, что с увеличением плотности тока значения изменяются в пределах погрешности измерений. Для образца, облученного с плотностью тока $j = 25$ А/см², значение микротвёрдости для глубины индентирования $h_1 = 1.2$ мкм составляет 2.29 ГПа, для $h_2 = 2.9$ мкм – 1.67 ГПа, а для облученного с $j = 65$ А/см², соответственно, 2.18 ГПа и 1.61 ГПа. Для наглядности на рисунке 3 представлена гистограмма, иллюстрирующая изменение микротвёрдости для различных глубин проникновения индентора.

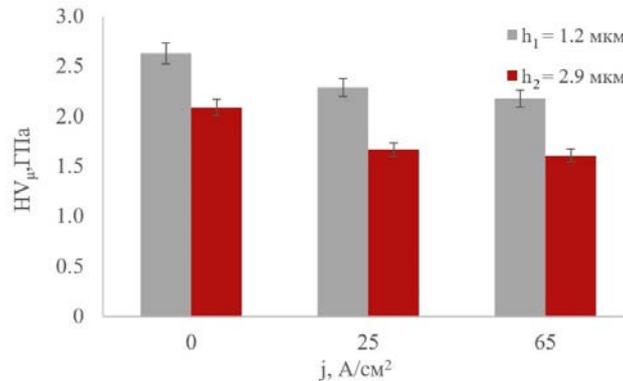


Рисунок 3 – Гистограмма изменения микротвёрдости стали до и после облучения МИИП для разных глубин проникновения индентора

В таблице 2 приведено относительное изменение микротвёрдости $\frac{\Delta HV_{\mu}}{HV_{\mu 0}} = \frac{HV_{\mu} - HV_{\mu 0}}{HV_{\mu 0}}$.

Таблица 2 – Относительное изменение микротвёрдости стали 65, обработанной МИИП

| $j, \text{A/cm}^2$ | $\frac{\Delta HV_{\mu}}{HV_{\mu 0}} \Big _{h = 1,2 \text{ мкм}}, \%$ | $\frac{\Delta HV_{\mu}}{HV_{\mu 0}} \Big _{h = 2,9 \text{ мкм}}, \%$ |
|--------------------|--|--|
| 25 | 13 | 21 |
| 65 | 20 | 23 |

Как видно из таблицы, в зависимости от глубины проникновения индентора эффект уменьшения микротвёрдости составляет 13–23 %.

Наблюдаемое уменьшение микротвёрдости может быть связано с процессами нагрева поверхности с последующим быстрым охлаждением, приводящими к возникновению термоупругих напряжений и их релаксации в модифицированном слое [1–3].

Список литературы

1. Ремнев, Г. Е. Модифицирование материалов при воздействии мощных ионных пучков / Г. Е. Ремнев, В. А. Тарбоков, С. К. Павлов // Физика и химия обработки материалов. – 2021. – № 2. – С. 5–26.
2. Ремнев, Г. Е. Модификация материалов с использованием мощных ионных пучков / Г. Е. Ремнев // Известия ТПУ. – 2000. – Т. 303, № 2. – С. 59–70.
3. Турищев, М. Ю. Обработка металлических изделий машиностроения мощными ионными пучками / М. Ю. Турищев, Ю. А. Тишанинов, О. В. Горожанкина // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2018. – Т. 14, № 2. – С. 138–146.
4. Черенда, Н. Н. Методы механических испытаний материалов : пособие / Н. Н. Черенда, Н. И. Поляк, В. И. Шиманский. – Минск : БГУ, 2017. – С. 60.
5. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. – М. : Изд-востандартов; 1977. – 35 с.

The effect of irradiation by a powerful pulsed beam of carbon ions with an energy $E = 250$ keV with a current density of 25 and 65 A/cm² by a single pulse with a duration of 100 ns on the microhardness of steel 65 has been studied. It was found that such treatment leads to a decrease in microhardness by 13–23 %.

Борисенко Юлия Владимировна, студент 3-го курса физического факультета, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, borisenko.july@gmail.com.

Научный руководитель – *Поляк Наталья Инполитовна*, кандидат физико-математических наук, доцент, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, n.poliak@mail.ru.

УДК 538.91+539.1.04

В. А. ГРЕМЧУК

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ZnCo, СФОРМИРОВАННЫХ В УСЛОВИЯХ ОБЛУЧЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Методом полярографического анализа исследована коррозионная стойкость покрытий ZnCo, полученных из электролитов при воздействии рентгеновским излучением. Испытания на коррозионную стойкость проводились в 3 %-м растворе NaCl. По тафелевским кривым определялась плотность тока коррозии. Обнаружено, что покрытия, полученные при рентгеновском облучении, отличаются пониженным значением тока коррозии.

Гальваническое нанесение покрытий является одним из самых эффективных и перспективных способов упрочнения металлов, а также защиты их от коррозии. Наибольшее распространение получили покрытия ZnCo, которые характеризуются хорошими механическими, магнитными и антикоррозионными свойствами.

Одним из перспективных научных направлений в области гальваники является применение ионизирующего излучения для модификации структуры и свойств получаемых покрытий. Анализ исследований, регулярно проходящих в этой области, показывает, что воздействие ионизирующего излучения на водные растворы приводит к существенным изменениям их свойств. Покрытия, полученные при рентгеновском облучении, отличаются пониженными питтингом, коэффициентом трения, повышенной твердостью [1–3]. В данной работе приводятся результаты испытаний на коррозионную стойкость покрытий, полученных при рентгеновском облучении.

Для исследования коррозионных свойств получаемых покрытий применялся метод линейной вольтамперометрии в 3 %-м растворе NaCl. Испытания проводились с помощью полярографа ПУ-1 с интерфейсным блоком ГрафИт-2. Исследования проводили в трехэлектродной ячейке. В качестве вспомогательного электрода использовался графитовый электрод, в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный электрод.

Испытания проводились с начальным катодным смещением со скоростью 2 мВ/с. Плотность тока коррозии находилась путем экстраполяции тафелевских участков в полулогарифмических координатах на потенциал коррозии.

На рисунке 1 представлены поляризационные кривые, построенные в полулогарифмических координатах в процессе коррозионных испытаний контрольных покрытий ZnCo и покрытий ZnCo, сформированных в условиях облучения.

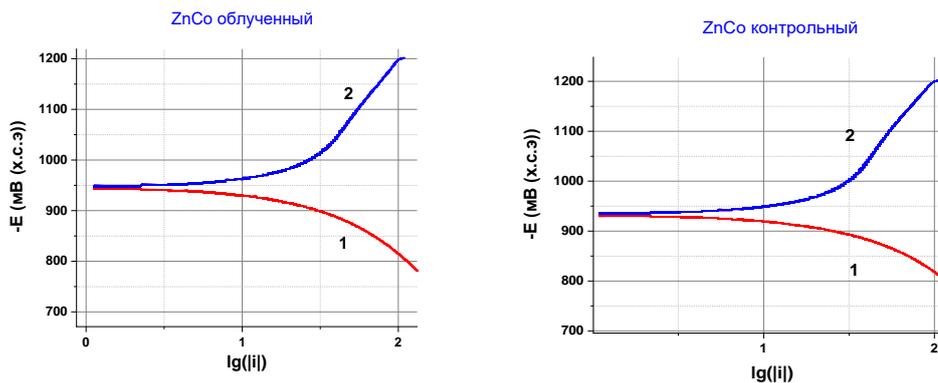


Рисунок 1 – Тафелевские кривые от покрытий ZnCo, осажённых в поле рентгеновского излучения (а), и контрольных (б): 1 – анодная кривая; 2 – катодная кривая

На приведенных графиках можно видеть, что после покрытия, осажённые в поле рентгеновского излучения отличаются повышенным значением потенциала коррозии, что указывает на увеличение защитных функций покрытий.

На основе тафелевских кривых были рассчитаны плотности токов коррозии. Результаты представлены на рисунке 2.

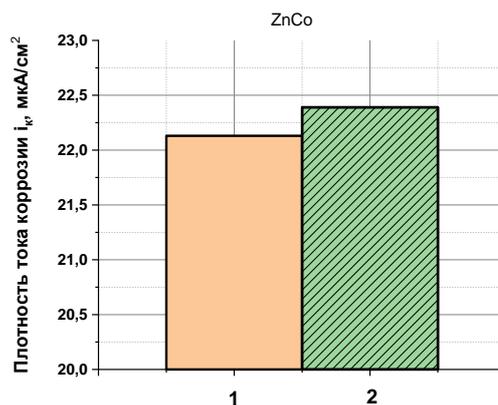


Рисунок 2 – Гистограмма плотностей тока коррозии ZnCo: 1 – покрытие, полученное в поле рентгеновского излучения; 2 – контрольное покрытие

На рисунке 2 видно, что у покрытий, сформированных в условиях облучения рентгеновским излучением, плотность тока коррозии существенно ниже, чем у контрольных образцов. Плотность тока коррозии для облучаемых рентгеновским излучением образцов равна $22,13 \text{ мкА/см}^2$, а для контрольных – $23,39 \text{ мкА/см}^2$.

Уменьшение тока коррозии указывает на повышение защитных свойств покрытий ZnCo, осажённых при облучении, что в свою очередь способствует увеличению эксплуатационного ресурса изделий с данными покрытиями.

Список литературы

1. Анищик, В. М. Структура и свойства гальванических покрытий Zn-Ni, сформированных при воздействии рентгеновского излучения / В. М. Анищик, Н. Г. Валько, Н. И. Поляк, И. И. Алесчик // Физика и химия обработки материалов. – 2010. – № 6. – С. 47–50.
2. Анищик, В. М. Механические свойства бинарных сплавов цинка, электроосаждённых при воздействии рентгеновского излучения / В. М. Анищик, Н. Г. Валько, Н. И. Поляк // Радиационная физика твердого тела : тр. XXII междунар. конф., Севастополь, 9–14 июля 2012 г. / ГНУ «НИИ ПМТ»; редкол.: Г. Г. Бондаренко [и др.]. – М., 2012 – С. 278–281.
3. Valko, N. Electrodeposition of zinc alloys in the presence of X-Ray radiation field / N. Valko // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57, № 10/3. – С. 87–90.

The corrosion resistance of ZnCo coatings obtained from electrolytes under the effect of X-rays was studied using the polarographic analysis method. Corrosion resistance tests were carried out in a 3 % NaCl solution. The corrosion current density was determined from Tafel's curves. It was found that coatings obtained by X-ray irradiation are characterized by a reduced corrosion current.

Гремчук Владислав Алексеевич, студент физико-технического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, vlad.gremchuk@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 539.21

Д. Ю. ДОРОГОКУПЕЦ
**СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ СПЛАВА Zr-Cr,
СФОРМИРОВАННОГО ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ
КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ**

В работе было проведено исследование образцов циркония и его сплавов, предварительно обработанных компрессионными плазменными потоками. Был проведен фазовый анализ образцов при помощи рентгеноструктурного анализа, а также измерен прирост массы в ходе отжига.

На сегодняшний день цирконий является одним из перспективных материалов для использования его в ядерной энергетике. Цирконий используется в медицине, металлургии, сверхпроводниках, а в атомной промышленности используется как основа сплавов для конструкционных и поглощающих материалов ядерных реакторов. Из-за широкого применения в промышленности, изучение механических свойств циркония и его сплавов представляет большой практический интерес.

В условиях длительной эксплуатации в ядерных реакторах материалы постепенно теряют свои свойства, как под действием высоких температур, так и под действием облучения. Также необходимо, чтобы материал имел высокую коррозионную стойкость и не вступал в реакцию с теплоносителем. В настоящей работе предложено использовать модифицирование поверхностного слоя циркония воздействием высокоэнергетических импульсных компрессионных плазменных потоков (КПП), а так же подвергнуть эти образцы длительному отжигу для имитации эксплуатации в условиях высоких температур.

Целью данной работы являлось установление особенностей структурных превращений в цирконии и его сплавах при воздействии на них компрессионных плазменных потоков и их влияния на структурно-фазовое состояние циркония и его сплавов при длительном отжиге.

Объектом исследования являлись образцы технически чистого циркония, содержащего минимальное количество примесей, а так же сплав циркония с хромом. Размеры образцов составляют 10×10 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 впоследствии подвергались длительному отжигу при температуре 400°C. Для изучения структурно-фазового состояния модифицированных слоев использовались методы рентгеноструктурного анализа.

Предварительная обработка поверхности образцов циркония КПП приводит к модифицированию поверхностного слоя, заключающегося в его плавлении и скоростной кристаллизации [1]. Такие условия нагрева и охлаждения существенно влияют на зеренную структуру сплава, которая становится более дисперсной. Также в ходе отжига образует оксидная плёнка.

Исходя из экспериментальных данных, представленных на рисунке 1, можно сказать, что по отношению к исходному образцу на рентгеновской дифрактограмме модифицированных образцов наблюдаются новые линии, а также их уширение и уменьшение интенсивности.

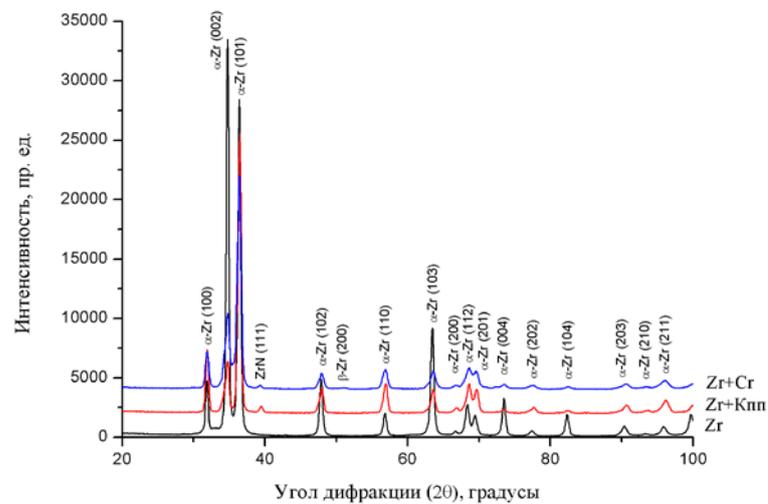


Рисунок 1 – Дифрактограммы образцов циркония после воздействия плазмы

После воздействия компрессионных плазменных потоков происходит образование нитрида циркония ZrN , о чём свидетельствует появление дифракционного максимума около 40 градусов, а также сохраняется низкотемпературная β -фаза циркония. После добавления хрома в циркониевый сплав, при большом увеличении наблюдается дифракционный максимум около 51 градуса. Это говорит о том, что образовалась высокотемпературная фаза циркония β -Zr. В условиях комнатной температуры появление этой фазы может быть обусловлено тем, что атомы хрома выступают бета-стабилизаторами и образуют твёрдый раствор β -Zr(Cr), имеющий кубическую решётку. Параметры решётки β -Zr и β -Zr(Cr) имеют, соответственно, значения $a = 0,3545$ нм (табличное) и $a = 0,3580$ нм (экспериментальное), из чего можно сделать вывод, что атомы хрома способствуют увеличению параметра кристаллической решётки.

При легировании хромом для некоторых линий наблюдается их асимметрия, представляющая собой суперпозицию дифракционных отражений от α -Zr, нелегированного хромом, и от твёрдого раствора α -Zr(Cr), имеющих одинаковые индексы hkl (рис. 2).

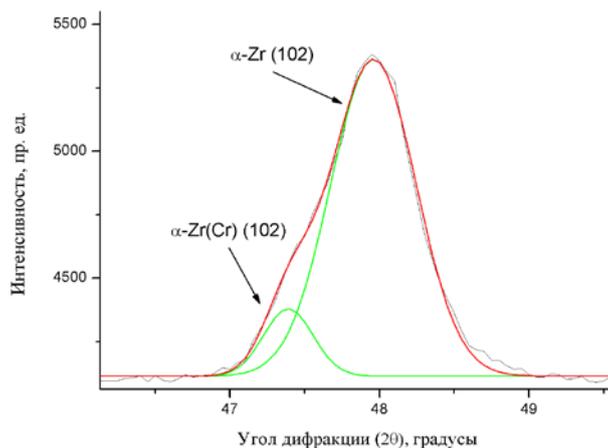


Рисунок 2 – Математическое разложение дифракционного максимума (102) α -Zr на составляющие

Параметры решётки (рис. 3) для различных образцов находятся в пределах погрешности и во всех случаях больше, чем табличные значения. Также при легировании хромом видно, что при образовании твёрдого раствора α -Zr(Cr) параметр решётки увеличивается, как и в случае с β -фазой.

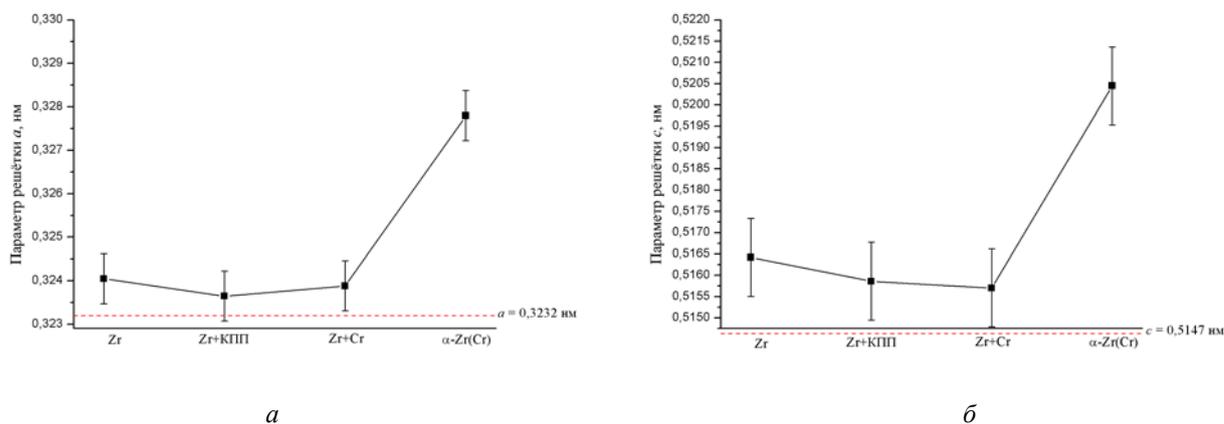


Рисунок 3 – Параметры решётки a (а) и c (б) для циркония после плазменного воздействия

Таким образом, в работе показано, что легирование циркония атомами хрома при воздействии компрессионными плазменными потоками приводит к стабилизации высокотемпературной кубической фазы и формированию твердого раствора хрома на основе низкотемпературной фазы с увеличенными параметрами решетки.

Список литературы

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

In this work, samples of zirconium and its alloys pretreated with compression plasma flows were studied. The phase analysis of the samples was carried out using X-ray diffraction analysis, and the mass gain during annealing was measured.

Дорогокупец Даниил Юрьевич, студент 5-го курса физического факультета, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, vinnithemurderer@gmail.com.

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

УДК 533.9.082.5;543.423;621.373.826

И. С. ЖЕВНЯК, А. Д. КМИТ, М. П. ПАТАПОВИЧ

ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ПРИ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ПЛАЗМЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА МИШЕНЬ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Проведен послыйный анализ многокомпонентных сплавов методом лазерной многоканальной атомно-эмиссионной спектроскопии при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на мишень в атмосфере воздуха. Все эксперименты проводились с помощью двухимпульсного атомно-эмиссионного спектрометра LSS-1. Представлено краткое обсуждение полученных результатов.

Одним из основных конструкционных материалов, применяемых в технике, является сплав, представляющий собой макроскопически однородную металлическую структуру, состоящую из смеси двух или большего числа химических элементов. Традиционно сплавы состоят из:

- основы (одного или нескольких металлов);
- малых добавок (легирующих или модифицирующих элементов, которые вводятся в материал специально);
- неудаленных примесей, которые могут быть природными, техническими или случайными.

Свойства металлов и сплавов полностью определяются их структурой, причем макроскопические свойства самих сплавов всегда отличаются от свойств их фаз, которые зависят только от кристаллической структуры. Для многофазных (гетерогенных) сплавов макроскопическая однородность достигается за счёт равномерного распределения фаз в металлической матрице. Следовательно, в таких материалах могут быть проявлены такие металлические свойства, как электропроводность, теплопроводность, металлический блеск, пластичность. Одной из важнейших характеристик всех сплавов является свариваемость [1–4].

Сталь представляет собой наиболее распространенный материал, состоящий из железа и некоторых других элементов (углерод, никель, медь) и подразделяется на углеродистую и легированную. В частности, никель, который может входить в ее состав, хорошо поддается сварке, ковке, штамповке и прокатке. Также он отличается устойчивостью в химически активных средах.

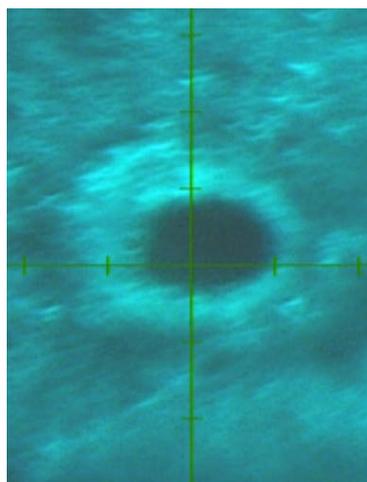
Что касается меди, то она является металлом с универсальной сферой применения и ценится за устойчивостью к отрицательным факторам внешней среды, так как имеет высокие антикоррозийные свойства. Медь обладает безупречной стойкостью, хорошей теплопроводностью и стабильностью к солнечному свету. Отмечается пластичность и гибкость данного металла, стабильность к перепадам температуры. Главная ценность меди в том, что она полностью подлежит повторной переработке, причем после переплавки можно получить не менее качественную продукцию, чем была до этого.

Соответственно, более детальное изучение физических и химических свойств различных многокомпонентных сплавов является важной практической задачей, решить которую можно, обращаясь к методу лазерного спектрального анализа, причем при проведении послойного анализа таких объектов целесообразно применять схемы и методы двухимпульсного лазерного воздействия на поверхность образца, так как двухимпульсный характер метода обеспечивает более высокую плотность частиц в факеле и степень ионизации. Физические процессы, связанные с образованием лазерной плазмы и ее разлетом в газовое окружение многофакторны. Соответственно, описать данные процессы достаточно просто оказывается проблематичным [3; 4].

В ходе проведения исследования с целью более детального изучения различных свойств многокомпонентных сплавов по всей толщине образца (послойный анализ) методом лазерной атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии использовался лазерный атомно-эмиссионный многоканальный спектрометр LSS-1 (изготовитель СП «ЛОТИС ТИИ»). В качестве источника возбуждения плазмы представлен двухимпульсный неодимовый лазер с возможностью регулирования энергии накачки, временного интервала между импульсами, числом воздействующих лазерных импульсов и параметром расфокусировки. В данном эксперименте этот интервал равнялся 10 мкс, энергия импульсов находилась в диапазоне от 20 до 60 мДж. Что касается расфокусировки, которая проводилась смещением мишени по отношению к фокусу, то этот параметр равнялся нулю, что соответствует воздействию сфокусированного излучения на поверхность образца. Размер данного сфокусированного пятна составил примерно 50 мкм. Чтобы провести корректное определение интенсивности спектральных линий исследуемых элементов и, как следствие, достоверный послойный анализ, в ходе проведенных предварительных экспериментов были выбраны длины волн аналитических линий: для меди – Cu (522,107 нм); для железа – Fe (438,426 нм). Параметры лазерного излучения (энергии накачки, межимпульсного интервала, числа импульсов в точку и числа импульсов обжига) можно изменять через программное обеспечение Laessspectrometer. В качестве примера, на рис. 1, приведена фотография поверхности исследуемого образца после воздействия на нее серии лазерных импульсов без увеличения (а) и под микроскопом на экране компьютера (б), что отражает факт образования бруствера, окружающего кратер. Это объясняется удалением вещества с поверхности образца под действием лазерных импульсов, так как происходит не только испарение материала, но и вытеснение расплава под действием давления паров и ударной волны из зоны облучения.



а



б

Рисунок 1 – Фотография поверхности исследуемого образца без увеличения (а) и под микроскопом на экране компьютера (б)

В ходе проведения эксперимента была изучена зависимость интенсивности спектральных линий различных химических элементов, входящих в состав исследуемого образца, от номера воздействующего лазерного импульса, воздействующего на мишень в атмосфере воздуха, т. е. был проведен послойный анализ многокомпонентного сплава. В качестве примера на рис. 2 представлена зависимость интенсивности спектральных линий меди и железа от номера лазерного импульса.

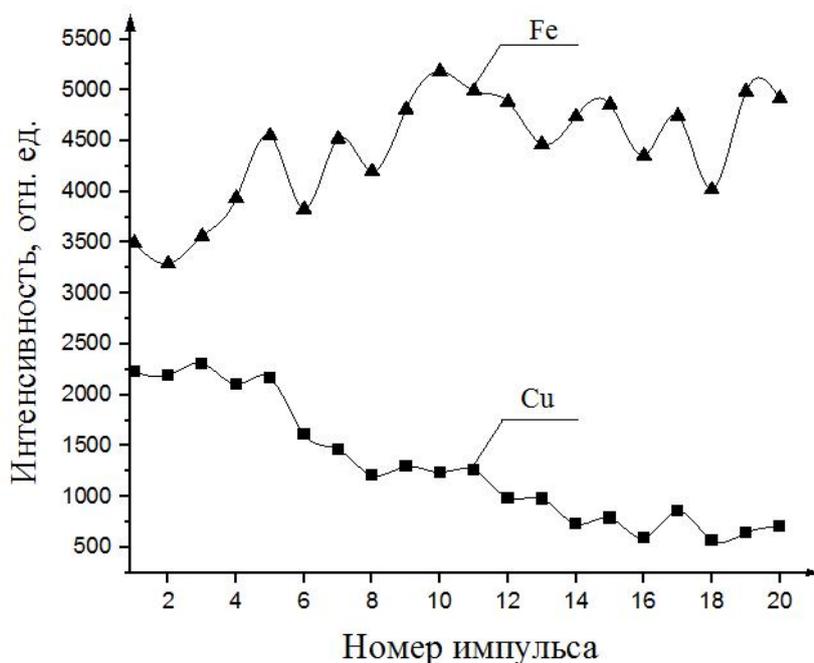


Рисунок 2 – Зависимость интенсивности химических элементов от номера лазерного импульса

Проведенный послойный анализ многокомпонентного сплава методом лазерной атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии позволяет качественно оценить наличие в составе исследуемого образца необходимого химического элемента. Использование качественного программного обеспечения существенно упрощает и облегчает проведение различного рода научных исследований и тем самым повышает ценность полученного результата для дальнейшего применения в любой сфере деятельности.

Список литературы

1. 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.
2. Suzuki A., Matsushita T., Aoki T., Okuda M. // Thin Solid Films. – 2003. – Vol. 445. – P. 263–267.
3. Samsonov V. M., N. Yu. Sdobnyakov N. Yu. // Central European Journal of Physics. – 2003. – Vol. 1. I.2. – P. 334–354.
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 multicomponent alloys was carried out using laser multichannel atomic emission spectrometry under the influence of dual laser pulses on a target in an air atmosphere. All experiments were carried out using a dual-pulse atomic emission spectrometer LSS-1. A brief discussion of the results obtained is presented.

Жевняк Иван Сергеевич, студент 1-го курса уровня высшего образования факультета инжиниринга и технологии связи, Белорусская государственная академия связи, Минск, Республика Беларусь.

Кмит Артём Денисович, студент 1-го курса уровня высшего образования факультета инжиниринга и технологии связи, Белорусская государственная академия связи, Минск, Республика Беларусь.

Научный руководитель – *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.

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{6-\delta}$

Выполнено исследование теплового расширения слоистых перовскитов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{O}_{6-\delta}$: $x = 0,00; 0,40, 0,80$. Вычислены значения термического и химического вкладов в расширение полученной керамики и изучено влияние изовалентного замещения бария стронцием на эти величины. Найдено, что увеличение содержания стронция в образцах приводит к росту обоих составляющих теплового расширения.

В настоящее время слоистые перовскиты, в частности кобальтиты $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (Ln – редкоземельный элемент) рассматриваются как перспективные катодные материалы для твердооксидных топливных элементов и активно исследуются. Интерес к этим объектам вызван их привлекательными функциональными свойствами, так, они обладают высокой электрохимической активностью в реакции восстановления кислорода и показывают высокую удельную электропроводность [1–2]. Однако, высокие значения коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР) (до $25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) затрудняют их практическое использование. В связи с этим применяются различные подходы к корректированию свойств этих объектов, в частности выполняется гетеровалентное замещение кобальта другими 3-*d* металлами (Fe, Cu, Ni и др.) [3–4], а также изовалентное замещение бария другими щелочноземельными элементами и магнием [5–7].

Тепловое расширение слоистых кобальтитов, содержащих подвижный кислород (δ), и соединений на их основе обычно включает две составляющие, одна из которых отражает рост тепловых колебаний атомов решетки, а другая связана с ростом концентрации дефектов в кристаллической структуре (вакансий кислорода), образование которых наблюдается при выделении кислорода из керамики при нагревании. В данной работе проведено исследование теплового расширения слоистых перовскитов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{O}_{6-\delta}$, в которых выполнено частичное изовалентное замещение бария стронцием (до 80 мас. %), выделены термический и химический вклады в расширение керамики.

Образцы твердых растворов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{O}_{6-\delta}$: $x = 0,00; 0,40, 0,80$, получали по стандартной керамической технологии путем смешения стехиометрических количеств Nd_2O_3 (НО-Л), BaCO_3 (ч.), SrCO_3 (ч.), Fe_2O_3 (ос.ч.), CuO (ч.д.а.), Co_3O_4 (ч.) в планетарной мельнице Pulverizette 6 (Fritsch) в среде этилового спирта. После смешения реагентов выполнялся отжиг спрессованных образцов в течение 40 ч при 1173 К на воздухе, после чего образцы снова перетирали, прессовали и спекали при 1273 К на воздухе в течение 9 часов. Идентификацию образцов проводили с помощью рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, CuK_α -излучение). Значение индекса кислородной стехиометрии (δ) устанавливали путем иодометрического титрования свежемельченных порошков. Термическую стабильность исследовали на воздухе в диапазоне температур 300–1100 К со скоростью нагрева 5° K/мин. , используя термоаналитическую систему TGA/DSC-1/1600 HF. Для исследования теплового расширения керамики в диапазоне 300–1100 К применяли кварцевый dilatометр DIL 402PC (Netzsch), скорость нагрева задавали равной 5 К/мин. Разделение термического и химического вкладов в тепловое расширение, а также определение величин средних КЛТР осуществляли по методикам, подробно описанным в работе [8].

Согласно данным РФА, все образцы $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{O}_{6-\delta}$: $x = 0,00; 0,40, 0,80$ являлись однофазными, причем образцы со степенями замещения бария стронцием 0,00 и 0,40 относились к тетрагональной сингонии (пр. гр. симм. $P4/mmm$), а образец с содержанием стронция $x = 0,80$ имел кубическую структуру (пр. гр. симм. $Pm\bar{3}m$).

Результаты термического анализа показали, что для всех образцов наблюдалась небольшая потеря массы (менее 1 %) при температурах $T = 625\text{--}705 \text{ K}$, что связано с выделением из их структуры слабосвязанного кислорода, величина дефицита которого, как показали результаты иодометрии, убывала от 0,58 до 0,36 с ростом степени замещения.

На зависимостях относительного удлинения $\Delta l/l_0 = f(T)$ для всех изученных образцов проявился излом, связанный с выделением из образцов слабосвязанного кислорода (рисунок 1а: кривая 1), после которого наблюдался резкий рост среднего КЛТР, что соответствует скачку на зависимости истинного КЛТР от температуры (рисунок 1а: кривая 2). Линейный участок кривой $\Delta l/l_0 = f(T)$ до точки излома соответствует термической составляющей теплового расширения, а участок после излома включает как термический, так и химический вклады в него. Путем вычитания термической составляющей из кривой $\Delta l/l_0 = f(T)$ и построения графика зависимости полученных данных относительно изменения содержания слабосвязанного кислорода $\delta = f(T)$ (рисунок 1б), получена кривая зависимости химического расширения $(\Delta l/l_0)_x$ от δ (рисунок 1в), тангенс угла наклона (β) которой к оси абсцисс соответствует величине химического вклада в расширение образцов.

Рассчитанные величины термического вклада в расширение для твердых растворов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{O}_{6-\delta}$: $x = 0,00\text{--}0,80$ изменялись в диапазоне $15,3\text{--}17,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а химического вклада варьировались в диапазоне $0,94\text{--}16,4 \cdot 10^{-3}$, причем оба параметра возрастали с ростом содержания стронция в образцах, что хорошо

согласуется с результатами работ [8–9]. Так, прирост величины термического вклада в расширение для образца $\text{NdBa}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Fe}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{O}_{6-\delta}$ по сравнению с незамещенным образцом составил 11 %, а химического – 94 %.

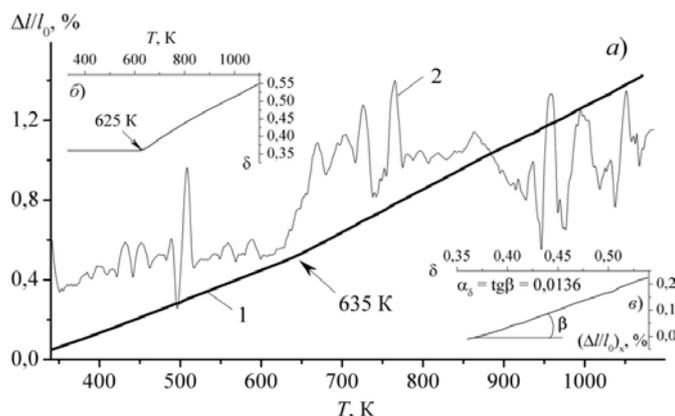


Рисунок 1 – Температурные (а, б) зависимости среднего (1) и истинного (2) КЛТР (а), индекса кислородной нестехиометрии (б), а также зависимость химического расширения от содержания слабосвязанного кислорода (в) на примере керамики состава $\text{NdBa}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{O}_{6-\delta}$

Таким образом, полученные в ходе работы результаты исследования теплового расширения образцов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{O}_{6-\delta}$; $x = 0,00; 0,40, 0,80$ показывают, что с ростом степени замещения бария стронцием в структуре $\text{NdBaFe}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{O}_{6-\delta}$ наблюдается усиление как термического, так и химического расширения керамики. Рост химического вклада в расширение, вероятно, обусловлен ростом содержания подвижного кислорода в изученных образцах.

Список литературы

1. High-Temperature Structural and Electrical Properties of $\text{BaLnCo}_2\text{O}_6$ / I. Szpunar [et al.] // *Positrones. Materials.* – 2020. – Vol. 13. – № 4044.
2. Klyndyuk, A. I. Layered Oxygen-Deficient Double Perovskites as Promising 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.
3. Nikonov A. V. A brief review of conductivity and thermal expansion of perovskite-related oxides for SOFC cathode / A. V. Nikonov, K. A. Kuterbekov, K. Zh. Bekmyrza, N. B. Pavzderin // *Eurasian Journal of Physics and Functional Materials.* – 2018. – Vol 2, № 3. – P. 274–292.
4. Zhuravleva, T. A. Electrophysical Properties of Layered Perovskites $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Nd}$) for Solid Oxide Fuel Cells / T. A. Zhuravleva // *Rus. J. Electrochem.* – 2011. – Vol. 47. – P. 676–680.
5. Kim, J. H. Characterization of layered perovskite oxides $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0,00$ and $0,50$) as cathode materials for IT-SOFC / J. H. Kim, J. T. S. Irvine // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2012. – Vol. 37. – P. 5920–5929.
6. Investigation of layered perovskite $\text{NdBa}_{0,5}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,25}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ as cathode for solid oxide fuel cells / C. Yao [et al.] // *Ceramics International.* – 2018. – Vol. 44. – P. 12048–12054.
7. Klyndyuk, A. I. Physicochemical properties of $\text{La}(\text{Ba}, \text{M})\text{CuFeO}_{5+\delta}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg}$) solid solutions / A. I. Klyndyuk, E. A. Chizhova // *Inorganic Materials.* – 2006. – Vol. 42, № 4. – P. 436–442.
8. Журавлева, Я. Ю. Химическое расширение слоистых кислороддефицитных перовскитов $\text{Nd}(\text{Ba}, \text{Sr})(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{6-\delta}$ / Я. Ю. Журавлева // *Физика конденсированного состояния: материалы XXXI междунар. науч.-практ. конф. аспирантов, магистрантов и студентов, Гродно, 13–14 апр. 2023 г. [Электронный ресурс] / ГрГУ им. Янки Купалы ; редкол: Г. А. Гачко [и др.]. – Гродно : ГрГУ, 2023. – С. 33–36.*
9. Клындюк, А. И. Структура, тепловые и электрические свойства твердых растворов системы $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ – $\text{NdSrFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ / А. И. Клындюк, Я. Ю. Журавлева, Н. Н. Гундилович, Е. А. Чижова / *Неорганические материалы.* – 2023. – Т. 59, № 1. – С. 88–94.

A study of the thermal expansion of layered perovskites $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{O}_{6-\delta}$; $x = 0,00; 0,40, 0,80$ was carried out. The values of the thermal and chemical contributions to the expansion of the ceramics were calculated and the effect of isovalent substitution of barium by strontium on these values was studied. It was found that an increase in the strontium content in the samples leads to an increase in both components of thermal expansion.

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, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь, klyndyuk@belstu.by.

Е. А. ЕРЁМЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАФИТИЗАЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МОЩНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

Экспериментально определены пороги одно- и многоимпульсной графитизации НРНТ алмаза для излучения 1064 нм. Анализ ИК и видимых спектров поглощения показал, что коэффициент поглощения зависит от примесного состава образцов. Графитизация развивается точечно, неоднородность материала обусловлена структурными дефектами, особенно азотными включениями. Порог многоимпульсной графитизации определялся при плотности энергии 2.6 Дж/см²; один образец графитизировался на 32-м импульсе, в то время как другой – на 20-м, что связано с различием в содержании примесей азота в 1.4 раза. Порог одноимпульсной графитизации для исследуемого материала – 7.6 Дж/см².

Уникальное сочетание механических, тепловых, оптических и электрических свойств алмаза делает его перспективным материалом для использования в оптоэлектронике, квантовых технологиях, детектировании ионизирующего излучения, медицине и других областях. Растущий интерес исследователей к алмазам отражает потенциальное применение этого материала в солнечных панелях, рамановских лазерах, а также в полупроводниковой технике. Однако, препятствием для широкого применения алмаза остаются ограничения в его обработке. Лазерная абляция выделяется как один из наиболее эффективных методов модификации материалов. С ее помощью можно осуществлять микропрофилирование алмазной поверхности, создавая алмазные дифракционные оптические элементы (сферические, цилиндрические линзы Френеля, фокусаторы пучка и др.), проводящие графитовые дорожки и локально повышать концентрацию кристаллических дефектов.

Согласно наиболее авторитетной теории взаимодействия лазерного излучения с алмазом [1] ключевым аспектом является графитизация его поверхности. Есть 2 важных параметра: одноимпульсный и многоимпульсный порог графитизации. Если плотность энергий ниже многоимпульсного порога, то происходит наноабляция (графитизированный слой тут же подвергается фотоокислению), при плотностях энергии между двумя порогами наблюдается аккумулятивная графитизация (постепенный рост графитовой капли, которая при большом количестве импульсов достигает критического размера, начинает поглощать и нагреваться, вызывая дальнейшую графитизацию и абляцию), при плотностях энергии больше одноимпульсного порога сразу происходит достаточная графитизация и начинается абляция графитоподобного слоя. Эти два пороговых значения графитизации зависят от длины волны и времени импульса лазерного излучения, а также от спектральных характеристик используемого алмаза. Несмотря на очевидную важность данных параметров, к настоящему моменту имеется ограниченное количество работ, посвященных определению порогов графитизации алмаза под воздействием лазерного излучения [2; 3]. При этом большинство исследований выполнено для природных алмазов и синтетических алмазных пленок, выращенных методом осаждения из газовой фазы (CVD-метод). Целью настоящей работы является исследование процессов графитизации под воздействием импульсного лазерного излучения монокристаллов синтетического алмаза, выращенных методом температурного градиента (НРНТ-метод).

В качестве экспериментально материала использованы пластины из синтетического НРНТ алмаза типа Ib с ориентацией (111). Пластины имеют размеры ~ 2×3×1 мм, массу порядка нескольких десятков миллиграмм, прозрачны. Особенность этого кристалла – большое содержание примеси азота. Наличие атомов азота в решетке алмаза приводит к возникновению края примесного поглощения вблизи 500 нм, и, соответственно, к окрашиванию кристаллов в желтый цвет. Предварительно образцы были очищены от поверхностных загрязнений путем обработки в хромпике при T = 80 °C в течение 5 часов с последующей многократной промывкой деионизованной водой в ультразвуковой ванне. Для характеристики образцов были сняты спектры поглощения в ИК диапазоне с помощью Фурье-спектрометра Vertex-70 (Германия) и в видимом диапазоне с помощью спектрометра Solar PV 1251 (Беларусь), примеры спектров показаны на рисунке 1а, б.

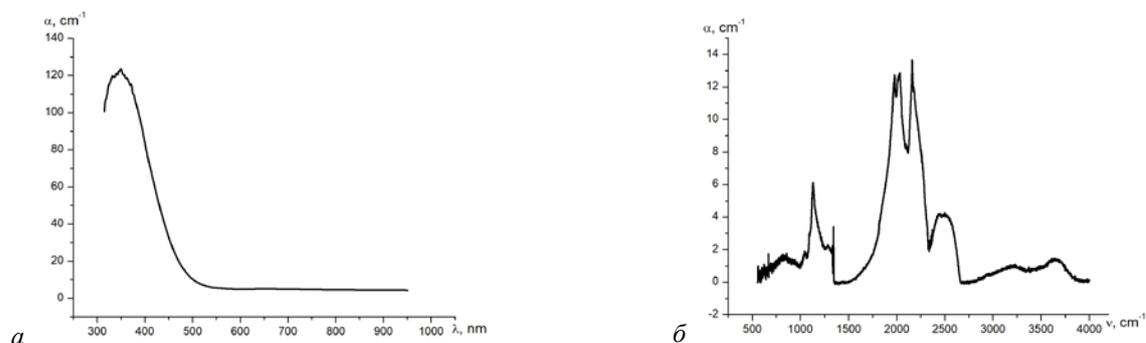


Рисунок 1 – Спектры поглощения образца Y10 в видимом (а) и ИК-диапазоне (б)

Примесный состав образцов определялся при помощи анализа спектров ИК-поглощения в области 800–1400 см^{-1} , в которой находятся несколько перекрывающихся полос, отвечающих за различные азотные кристаллические дефекты, а именно X-дефект – положительно заряженный атом азота в узле решетки, С-дефект – одиночный атом азота в узле решетки, А-дефект – пара атомов азота в соседних узлах решетки, В-дефект – углеродная вакансия, окруженная четырьмя атомами азота, замещающими атомы углерода. Декомпозиция спектра осуществлялась с помощью подбора линейной комбинации из эталонных спектров каждого дефекта. Полученные линейные коэффициенты переводились с помощью хорошо известных эмпирических формул в концентрацию дефектов. Итоговые результаты анализа примесного состава образцов приведены в таблице 1, рисунок 2 показывает пример декомпозиции ИК-спектра.

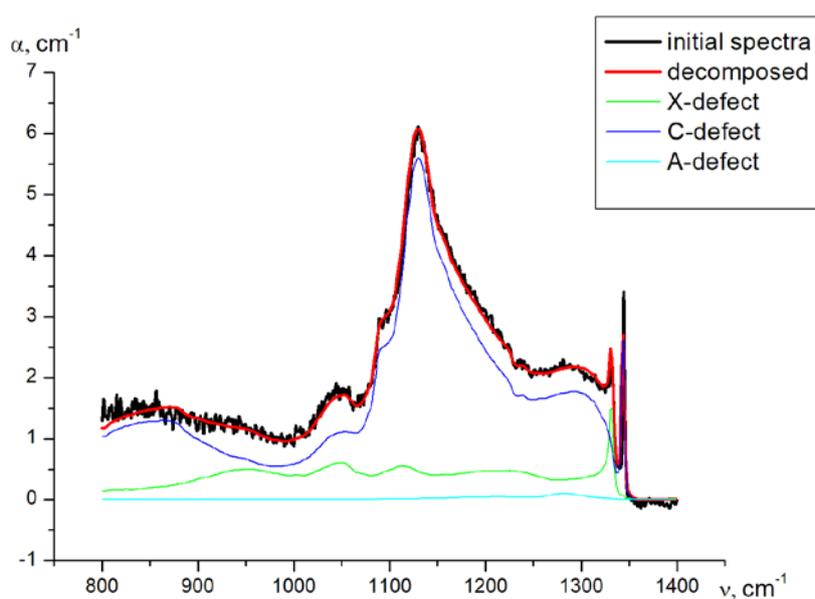


Рисунок 2 – Пример декомпозиции ИК-спектра образца Y10

Для обработки алмазных пластин использовалось излучение импульсного твердотельного лазера на иттрий-алюминиевом гранате $\text{Nd}^3\text{:YAG}$ модели LS2147-N-FF (Lotis ТП, Беларусь – Япония) с длиной волны $\lambda = 1064$ нм и длительностью лазерного импульса по поперысоте ~ 20 нс. Распределение энергии в поперечном сечении лазерного пучка было близко к гауссову. Обработка велась как в режиме одиночных импульсов, так и сериями импульсов с частотой следования 1 Гц. Средняя плотность энергии на поверхности образцов варьировалась в диапазоне от 2,6 до 7,6 Дж/см^2 как за счет изменения энергии лазерного излучения, так и за счет фокусировки лазерного луча. Состояние поверхности образцов после облучения контролировалось при помощи микроскопа МБС9, снабженного цифровой фотокамерой.

Таблица 1 – Параметры и примесный состав исследуемых образцов

| Наименование образца | Y10 | 9649 | Y3 | Y7 | Y4 | Y23 | Y24 | Y25 |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Толщина, мм | 0,613 | 0,719 | 0,863 | 0,467 | 0,943 | 0,368 | 1,222 | 1,223 |
| А, ppm | 1,7 | 0 | 0,8 | 0 | 49,5 | 0 | 0 | 0 |
| В, ppm | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| С, ppm | 140 | 77,5 | 77,5 | 150 | 82,5 | 200 | 125 | 120 |
| Х, ppm | 8,3 | 1,9 | 1,1 | 6,1 | 3,6 | 11,6 | 1,7 | 2,2 |
| Всего, ppm | 150 | 79,4 | 79,4 | 156,1 | 135,6 | 211,6 | 126,7 | 122,2 |

Результаты исследования взаимодействия в одноимпульсном режиме на образце Y7 показали, что графитизация наступает при диаметре пятна 4.1 мм и выходной энергии 1 Дж, что соответствует плотности энергии 7.6 Дж/см^2 .

Многоимпульсный порог изучался при частоте следования импульсов 1 Гц. При облучении в многоимпульсном режиме со средней плотностью энергии 2.6 Дж/см^2 для образца Y10 графитизация наблюдалась на 32

импульсе, а для образца Y23 – на 20 импульсе. На рисунке 2 представлены образцы до и после начала процесса графитизации.

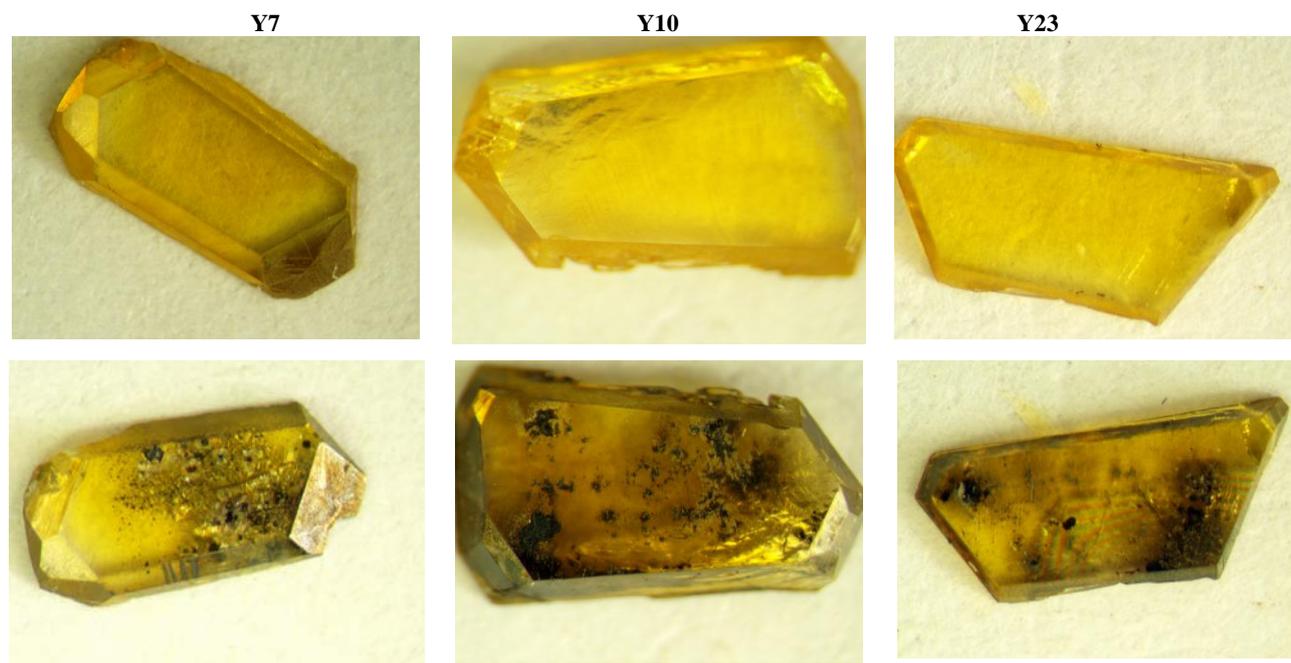


Рисунок 2 – Фотографии образцов до графитизации (сверху) и после (снизу)

Анализ спектров поглощения в ИК и видимой областях показал зависимость коэффициента поглощения от примесного состава образцов, были экспериментально определены пороги одно- и многоимпульсной графитизации синтетического монокристалла HPHT алмаза для излучения 1064 нм. Как видно из рисунка 2, графитизация развивается точно, причем распределение графитовых включений по поверхности образца отличается от гауссова распределения энергии в пучке. Это говорит о том, что образцы неоднородны. Их поверхность содержит структурные дефекты и/или области сегрегации примесей, в местах которых происходит дополнительное поглощение энергии лазерного излучения, нагрев и трансформация связей. Значительную роль в данных процессах играют примеси азота. Так при одинаковых условиях облучения (плотность энергии 2.6 Дж/см²) в многоимпульсном режиме для образца Y23 графитизация начинается на 20 импульсе, а для образца Y10 – на 32-ом, при этом образец Y10 содержит в 1.4 раза меньше примеси азота во всех формах, чем образец Y23. Порог одноимпульсной графитизации для образца Y7 составил 7.6 Дж/см².

Список литературы

1. Mildren, R. P. Optical Engineering of Diamond / R. P. Mildren, J. R. Rabeau. – Germany : Wiley-VCH, Wiley, 2013.
2. Aharonovich, I. Diamond photonics / I. Aharonovich, A. D. Greentree, S. Prawer // Nat Photon. – 2011. – Т. 5, № 7. – С. 397–405.
3. Ablation of CVD diamond with nanosecond laser pulses of UV–IR range / T. V. Kononenko [и др.] // Diamond and Related Materials. – 1998. – Т. 7, № 11/12. – С. 1623–1627.

The thresholds of single- and multi-pulse graphitization of HPHT diamond for radiation of 1064 nm have been experimentally determined. The analysis of IR and visible absorption spectra showed that the absorption coefficient depends on the impurity composition of the samples. Graphitization develops locally, the heterogeneity of the material is due to structural defects, especially nitrogen impurities. The threshold of multipulse graphitization was determined at an energy density of 2.6 J/cm²; one sample graphitized at the 32nd pulse, while the other at the 20th, this is due to a 1.4-fold difference in the content of nitrogen impurities. The threshold of single-pulse graphitization for the studied material is 7.6 J/cm².

Ерёменко Егор Александрович, студент 4-го курса физического факультета, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, egor.ereenko.03@mail.ru.

Научный руководитель – *Гусаков Григорий Анатольевич*, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник НИИ Прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ, gga68@rambler.ru.

УДК 576.32.3

Д. Е. ИВАШКЕВИЧ, И. В. ГОРУДКО, Д. В. ГРИГОРЬЕВА

ВЛИЯНИЕ НАНОАЛМАЗОВ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА С РАЗЛИЧНЫМ СОСТАВОМ ПОВЕРХНОСТНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП НА УСТОЙЧИВОСТЬ ЭРИТРОЦИТОВ К ГЕМОЛИЗУ

Наноалмазы детонационного синтеза с различным составом поверхностных функциональных групп не проявляли гемолитической активности по отношению к эритроцитам крови человека и ингибировали НОС1-индуцированный гемолиз, что свидетельствует об их способности защищать эритроциты в условиях окислительного / галогенирующего стресса.

Введение. Благодаря комплексу уникальных физико-химических свойств ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза (ДНА) в последнее время вызывают все больший интерес для различных биомедицинских приложений. Малые размеры ДНА, их низкая токсичность и биосовместимость, возможность направленной сложной функционализации поверхности и способность ДНА флуоресцировать при возбуждении ультрафиолетом или видимым светом свидетельствуют о перспективности использования ДНА в биомедицинских исследованиях. Высокая дисперсность и наличие функциональных групп на поверхности ДНА – два основных параметра, от которых зависит успешное применение ДНА для решения практических задач нанобиотехнологий, связанных с разработкой эффективных антибактериальных препаратов, способов адресной доставки лекарственных препаратов и люминесцентных меток, предназначенных для диагностической визуализации патологических очагов и их мониторинга в процессе лечения, а также создания биосовместимых покрытий хирургических имплантантов и искусственных субстратов для тканевой инженерии. При этом собственно ДНА, как платформа для биологически активных соединений, не являются биологически инертными. Поэтому актуальным является исследование влияния ДНА в зависимости от способа функционализации их поверхности на структурно-функциональные свойства клеток, с которыми они неизбежно будут находиться в контакте при применении в биологических системах.

Эритроциты крови человека широко используются как модельная система для изучения механизмов взаимодействия лекарственных соединений и различных нано- и микрообъектов с клетками.

Цель работы – сравнительный анализ влияния ДНА с различным составом поверхностных функциональных групп на устойчивость эритроцитов к гемолизу.

Материалы и методы. *Получение препаратов функционализированных препаратов ДНА.* В работе использовался исходный ДНА марки УДА-ГО производства ЗАО «Синта» (Минск, Беларусь). Для получения высокодисперсных суспензий ДНА было проведено его окисление путем термообработки на воздухе при температурах 350 °С (ДНА 1) и 400 °С (ДНА 2) в течение 5 ч. По данным ИК-спектроскопии на поверхности исходного образца присутствуют различные кислород-содержащие группы, среди которых преобладают карбоксильные группы. В результате термообработки на воздухе при температуре 350 °С (образец ДНА 1) концентрация кислород-содержащих групп увеличивалась с преобладанием лактонов. В результате термообработки на воздухе при температуре 400 °С (образец ДНА 2) наблюдалось дальнейшее увеличение концентрации кислород-содержащих групп и образование кислотных ангидридов.

Выделение эритроцитов. Эритроциты выделяли из цельной донорской крови, стабилизированной 3,2 %-м цитратом натрия (9:1 по объему), полученной из ГУ «РНПЦ трансфузиологии и медицинских биотехнологий» (Минск, Беларусь). Эритроциты отделяли от плазмы и других форменных элементов путем центрифугирования крови в фосфатно-солевом буфере (ФСБ: 137 мМ NaCl, 10 мМ Na₂HPO₄ / KН₂PO₄, 2,7 мМ KCl, pH 7,4) при 400 g в течение 5 мин. Отмытые эритроциты ресуспензировали в ФСБ, содержащем 2 мг/мл D-глюкозы и хранили при +4 °С в течение 6–8 ч.

Оценка цитотоксичности ДНА. Цитотоксичность ДНА определяли по способности вызывать гемолиз эритроцитов, который оценивали по спектрам поглощения гемоглобина в надосадочной жидкости эритроцитов. Эритроциты (4×10⁷ кл/мл) в ФСБ, содержащем 1 мМ CaCl₂ и 0,5 мМ MgCl₂, инкубировали с различными концентрациями (1–10 % по объему) функционализированных ДНА в течение 1 ч при 37 °С. Затем эритроциты осаждались путем центрифугирования при 1800 g, и спектры поглощения полученных образцов надосадочной жидкости снимались на спектрофотометре РВ 2201 (Солар, Минск, Беларусь). В качестве положительного контроля использовалась дистиллированная вода. Анализировалась оптическая плотность образцов на длине волны 577 нм, являющейся максимумом для оксигемоглобина. Для количественного определения доли гемолизированных клеток значение оптической плотности тестируемого образца на длине волны 577 нм делили на значение оптической плотности в образце, лизированном дистиллированной водой.

НОС1-индуцированный гемолиз. Кинетики гемолиза эритроцитов регистрировали с помощью компьютеризированного спектрофотометра РВ 2201 (СОЛАР, Минск, Беларусь) по изменению светопропускания клеточных суспензий на длине волны 620 нм. Концентрацию эритроцитов подбирали так, чтобы исходная величина светопропускания клеточных суспензий составляла 20–30 %. Эритроциты вносили в 1 мл ФСБ, содержащего

1 мМ CaCl₂ и 0,5 мМ MgCl₂, в отсутствие или в присутствии различных концентраций ДНА, инкубировали в течение 2 мин при 37 °С и постоянном перемешивании, после чего в кювету добавляли НОСІ в конечной концентрации 200 мкМ. Для количественной оценки процесса НОСІ-индуцированного гемолиза эритроцитов использовали следующие параметры: T – степень гемолиза (%), которую определяли как максимальное изменение величины светопропускания суспензии эритроцитов в процессе гемолиза, v – скорость гемолиза, которую определяли как тангенс максимального угла наклона участка кинетической кривой гемолиза.

Статистическая обработка данных выполнена с использованием пакета программ Origin7.0. Данные представлены как среднее ± стандартная ошибка среднего. Статистическую значимость различий между значениями среднего рассчитывали по критерию Стьюдента. Различия считали статистически достоверными при уровне значимости $p < 0,05$.

Результаты и их обсуждение. Вначале нами было проверено, не проявляют ли функционализированные ДНА (ДНА 1 и ДНА 2) цитотоксические эффекты в отношении эритроцитов крови человека. Выявлено, что инкубация эритроцитов с исследуемыми образцами в концентрации 1 %, 2,5 %, 5 %, 10 % по объему в течение 1 ч при 37 °С не приводила к увеличению доли гемолизированных клеток, что позволяет сделать вывод об отсутствии цитотоксических эффектов ДНА по отношению к эритроцитам крови человека.

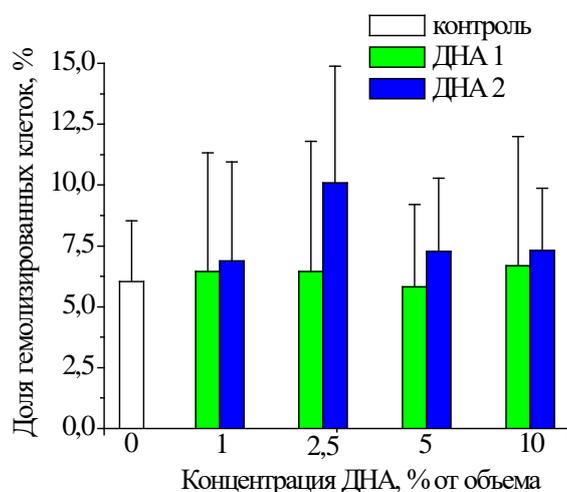


Рисунок 1 – Влияние функционализированных ДНА (ДНА 1 и ДНА 2) на гемолиз эритроцитов

Морфофункциональные характеристики, обеспечивающие целостность эритроцитов, могут изменяться при воздействии ряда внешних и внутренних факторов. Одним из наиболее широко распространенных способов исследования структурной устойчивости эритроцитов при действии тестируемых соединений является изучение параметров их индуцированного гемолиза. В качестве индуктора гемолиза эритроцитов нами была выбрана хлорноватистая кислота (НОСІ). На рисунке 2 приведены типичные кинетические кривые НОСІ-индуцированного гемолиза эритроцитов в отсутствие и в присутствии различных концентраций ДНА 2. Видно, что данные функционализированные ДНА препятствовали гемолизу эритроцитов, вызванному добавлением НОСІ.

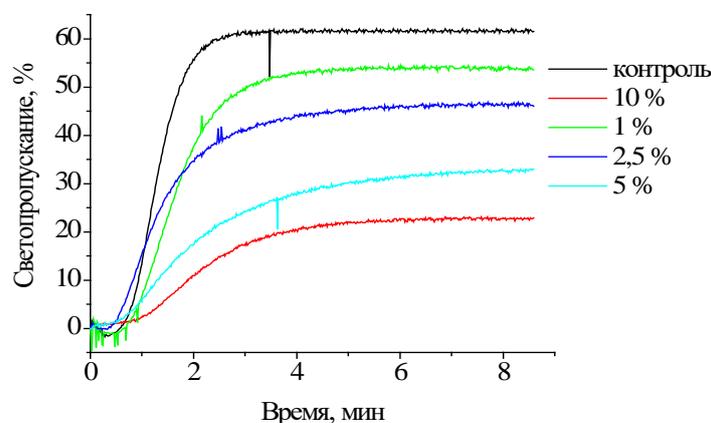


Рисунок 2 – Типичные кинетические кривые гемолиза эритроцитов, индуцированного НОСІ в отсутствие и в присутствии разных концентраций ДНА-2

На рисунке 3 приведена зависимость параметров (степени (а) и скорости (б)), количественно характеризующих процесс НОСІ-индуцированного гемолиза, от концентрации исследуемых ДНА. Видно, что оба препарата концентрационно-зависимым образом ингибировали НОСІ-индуцированный гемолиз. Однако необходимо отметить, что защитный эффект ДНА 2 проявлялся несколько сильнее по сравнению с действием ДНА 1.

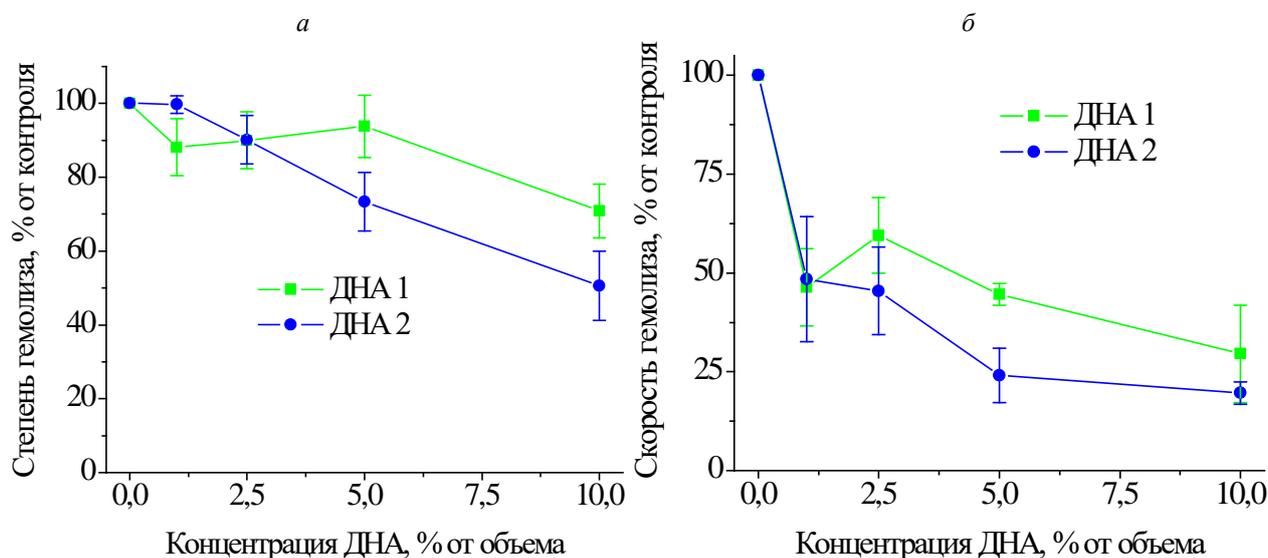


Рисунок 3 – Зависимости параметров (степени (Г) (а) и скорости (v) (б)) НОСІ-индуцированного гемолиза эритроцитов от концентрации ДНА 1 и ДНА 2

Таким образом, показано, что ДНА, полученные путем термообработки на воздухе при температурах 350 °С и 400 °С и характеризующиеся разным составом кислород-содержащих функциональных групп, не проявляют гемолитической активности. Установлено, что исследованные ДНА ингибируют НОСІ-индуцированный гемолиз, что свидетельствует об их способности защищать эритроциты в условиях окислительно-галогенирующего стресса.

Список литературы

1. Долматов, В. Ю. Детонационные нанодиазмы: синтез, строение, свойства и применение / В. Ю. Долматов // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 4. – С. 375–397.
2. The properties and applications of nanodiamonds / V. N. Mochalin [et al.] // Nat. Nanotechnol. – 2012. – Vol. 7. – P. 11–23.
3. Turcheniuk, K. Biomedical applications of nanodiamond (review) / K. Turcheniuk, V. N. Mochalin // Nanotechnology. – 2017. – Vol. 28. – P. 252001.
4. Nanodiamonds for in vivo applications / K. J. van der Laan [et al.] // Small. – 2018. – Vol. 14, № 19. – P. 1703838.
5. Are diamond nanoparticles cytotoxic? / A. M. Schrand [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2007. – Vol. 111. – P. 2–7.
6. Carboxylated nanodiamonds are neither cytotoxic nor genotoxic on liver, kidney, intestine and lung human cell lines / V. Paget [et al.] // Nanotoxicology. – 2014. – Vol. 8. – P. 46–56.

Nano-diamonds of detonation synthesis with different composition of surface functional groups did not exhibit hemolytic activity in relation to human red blood cells and inhibited HOCl-induced hemolysis, which indicates their ability to protect red blood cells under oxidative/halogenating stress.

Ивашкевич Данила Евгеньевич, студент физического факультета, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, ivahkevich1111@gmail.com.

Григорьева Дарья Владимировна, кандидат биологических наук, доцент, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, dargr@tut.by.

Научный руководитель – *Горудко Ирина Владимировна*, кандидат биологических наук, доцент, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, irinagorudko@gmail.com.

Л. А. КАЛОША

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВНЕШНЕГО ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Целью работы является изучение влияния высокочастотного электрического поля на диэлектрические свойства материалов с целью дальнейшего их использования для разработки электродинамических систем с управляемыми свойствами. Объектом исследования являются сложно структурированные периодические структуры. В работе представлены особенности выбора материалов, обладающих определенными диэлектрическими свойствами, и методики проведения экспериментальных исследований композитов в виде тонких пленок в мегагерцовом диапазоне. Описан процесс изготовления используемых материалов. Отображен процесс качественной оценки диэлектрических свойств исследуемых образцов. Приведены амплитудно-частотные характеристики ВЧ-генератора и нормированные значения напряжений для исследуемых образцов в диапазоне частот от 100 до 300 МГц. Проведен анализ полученных результатов.

Ключевые слова: тонкие пленки, полимерные материалы, ВЧ-диапазон, относительная диэлектрическая проницаемость, ПВС.

Материалы, обладающие свойствами, изменение которых возможно путем воздействия электромагнитных полей, позволяют реализовать технические устройства, работающие в широком диапазоне используемых характеристик и с оптимальными параметрами перестройки. Воздействие управляющих электромагнитных полей приводит к изменению материальных и конструктивных параметров создаваемых систем, что позволяет улучшить характеристики устройств, сконструированных из традиционно используемых материалов.

Важность работы по проведению численного и натурного исследований особенностей рассеяния электромагнитного излучения в средах и периодических системах, управление свойствами которых осуществляется путем изменения электромагнитных характеристик материалов, как с научной, так и с практической точки зрения обусловлена получением данных, позволяющих улучшить технические параметры компонентов опто- и СВЧ-электроники.

Проведение численного исследования, показало, что в оптическом диапазоне возможно реализовать управление рассеянием электромагнитного поля путем изменения диэлектрической проницаемости материала элементов решетки [1]. Исходя из предварительного анализа, в качестве управляющего поля было выбрано электрическое поле мегагерцового диапазона. Для проведения измерений в оптическом диапазоне, необходимо использовать материалы, обеспечивающие прохождение электромагнитного излучения через собственную структуру и получение дифракционной картины. Для постановки натурного эксперимента был выбран композит в виде прозрачных тонких пленок.

При проведении измерений тонких пленок необходимо учитывать влияние на результаты измерений зазора между электродом и образцом, а также возможное содержание большого количества инжесктированных носителей зарядов, что так же влечет изменение диэлектрических свойств пленок.

При исследовании диэлектрических свойств материалов при частотах свыше 100 Гц необходимо также учитывать влияния краевых эффектов, емкость образца относительно земли, индуктивность и емкость проводящих проводов. Так же свой вклад вносят и начальные параметры измерительных установок. Для уменьшения влияния вышеперечисленных факторов при проведении измерений применяют измерительные ячейки. Также увеличить точность результатов позволяет использование мостовых методов измерений [2–3].

Поиск материалов, обладающих частотной дисперсией в одном частотном диапазоне и не проявляющих таких свойств в другом, является одной из важных задач при построении систем с управляемыми свойствами. Одним из возможных компонентов для композитного материала (тонкой пленки), обладающего дисперсией диэлектрической проницаемости в используемом диапазоне является ПВС. Целью данной работы было проверить наличие изменений в диэлектрических свойствах образцов в электрическом поле. Для качественной оценки наличия дисперсии диэлектрической проницаемости в мегагерцовом диапазоне были изготовлены образцы, состоящие из ПВС с добавлением порошка талька в разных процентных соотношениях: образец 1 – без добавок, образец 2 – порошок талька 5 %, образец 3 – порошок талька 10 %. Образцы изготавливались путем нанесения жидкого раствора ПВС с добавками и без на основу, обеспечивающую хорошее отделение от нее готового образца, и последующее высушивание при комнатной температуре.

Оценка влияния внешнего поля на диэлектрические свойства исследуемых образцов представлена ниже. Исследование проводилось с помощью измерительной ячейки и высокочастотного генератора. Диапазон частот для проведения измерений от 100 до 300 МГц.

Сначала снималась амплитудно-частотная характеристика ВЧ-генератора во всем исследуемом диапазоне частот (рисунок 1).

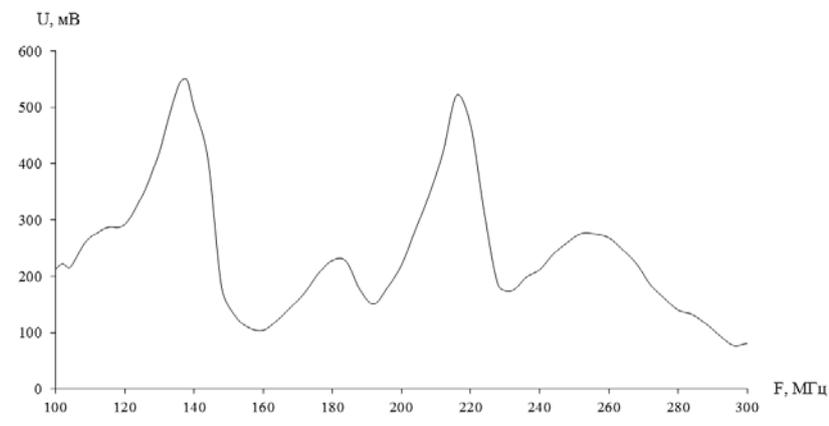


Рисунок 1 – Амплитудно-частотная характеристика высокочастотного генератора

Затем, каждый образец помещался в измерительную ячейку, которая подключалась к ВЧ-генератору. Для качественной оценки влияния электрического поля мегагерцового диапазона на свойства исследуемого материала фиксировались значения напряжения на клеммах измерительной ячейки во всем диапазоне частот для трех образцов. Результаты нормировались к АЧХ ВЧ-генератора. Нормированные значения напряжений представлены на рисунке 2.

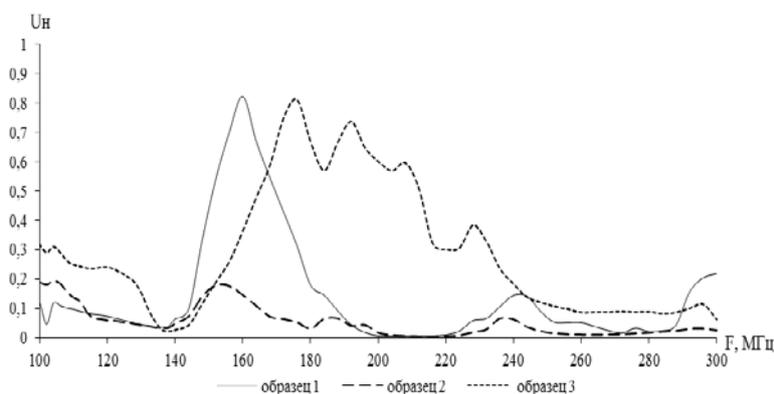


Рисунок 2 – Нормированные напряжения для измерительной ячейки

В диапазоне частот 100–300 МГц наблюдается изменение уровня напряжения для всех трех образцов, при этом для каждого образца характер изменения разный. Для первого и третьего образцов наблюдается значительное различие минимальных и максимальных значений – от 0,006 до 0,8. Для третьего образца диапазон отклонений значительно меньше – от 0,003 до 0,2. Частоты, на которых наблюдаются минимальные и максимальные значения для каждого образца свои. Можно видеть, что максимальные значения второго и третьего образцов сдвинуты по частоте от первого образца, при этом второй образец имеет сдвиг влево по оси частот, а третий – вправо.

Измерительную ячейку можно рассматривать как конденсатор, а следовательно, можно говорить об изменении емкости конденсатора. Емкость конденсатора связана с диэлектрической проницаемостью по формуле

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{d}, \quad (1)$$

где ε – относительная диэлектрическая проницаемость диэлектрика в конденсаторе (образцов),

S – площадь пластин,

d – расстояние между пластинами (в данном случае оно равно толщине образца).

Таким образом, при постоянных значениях толщины образца и площади пластин, можно говорить об изменении только относительной диэлектрической проницаемости.

Наличие дисперсии диэлектрической проницаемости в высокочастотном поле данных образцов позволяет использовать их для построения структур с управляемыми характеристиками.

Проведенные исследования показывают, при воздействии внешнего высокочастотного электрического поля от 100 до 300 МГц диэлектрическая проницаемость образцов из ПВС с различной концентрацией наполнителя изменяется. Такие материалы можно рассматривать для дальнейшего изучения и количественной оценки для последующего использования в качестве материалов с перестраиваемыми физическими параметрами.

Список литературы

1. Калоша, Л. А. Моделирование диэлектрических решеток с возможностью управления перераспределением энергии в спектре рассеянного СВЧ и оптического электромагнитных полей / Л. А. Калоша, Л. С. Гайда, В. Н. Комар, Д. В. Заерко // Проблемы физики, математики и техники. – 2017. – № 2 (31). – С. 20–23.
2. Луцейкин, Г. А. Методы исследования электрических свойств полимеров / Г. А. Луцейкин. – М. : Химия, 1988. – 162 с.
3. Казарновский, Д. М. Испытания электроизоляционных материалов и изделий / Д. М. Казарновский, Б. М. Тареев. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л. : Энергия, 1980. – 216 с.

The purpose of the work is to study the influence of a high-frequency electric field on the dielectric properties of materials with a view to their further use for the development of electrodynamic systems with controlled properties. The object of study is complex periodic structures. The work presents the features of choosing materials with certain dielectric properties and methods for conducting experimental studies of composites in the form of thin films in the megahertz range. The manufacturing process of the materials used is described. The process of qualitative assessment of the dielectric properties of the samples under study is shown. The amplitude-frequency characteristics of the HF generator and normalized voltage values for the samples under study in the frequency range from 100 to 300 MHz are presented. An analysis of the obtained results was carried out.

Калоша Любовь Александровна, магистр физико-математических наук, аспирант, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, ya-2009@tut.by.

Научный руководитель – *Гайда Леонид* Станиславович, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры электротехники и электроники, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, gls@grsu.by.

УДК 539.21

Е. В. КИЧКО

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ТРИПТОФАНОМ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ¹

Получены водные щелочные растворы с содержанием такой аминокислоты, как триптофан для различного водородного показателя (рН) в качестве определения меры кислотности данных смесей. Проведена интерпретация колебательных (ИК и КР) спектров ионных форм L-триптофана в конденсированных состояниях и водных растворах.

L-триптофан (Trp) представляет собой протеиногенную ароматическую аминокислоту, которая является одной из 8 незаменимых аминокислот, самостоятельно не вырабатывающуюся в организме. Поступление этой жизненно важной аминокислоты в организм для успешного метаболизма осуществляется исключительно из белковой пищи или пищевых добавок. Триптофан относится к ряду гидрофобных аминокислот, т. к. содержит ароматическое ядро индола. Участвует в гидрофобных и стэкинг-взаимодействиях [1; 2].

Метаболизм и функциональное взаимодействие всех аминокислот, как известно, осуществляется в водных средах. Триптофан (Trp) в зависимости от водородного показателя воды (рН), аналогично молекулам других аминокислот, существует в виде трех основных ионных форм (рисунок 1). Так, при низких значениях рН Trp проявляет свойства катиона $\text{NH}^{3+}\text{-CH(R)-COOH}$ вследствие ионизации аминогруппы аланинового фрагмента, при высоких значениях рН – аниона $\text{NH}^2\text{-CH(R)-COO}^-$ вследствие ионизации карбоксильной группы, а при нейтральных рН – цвиттер-ионов $\text{NH}^{3+}\text{-CH(R)-COO}^-$ (рисунок 1).

¹Работа выполнена при поддержке Министерства образования Республики Беларусь (грант ГПНИ 3.03.7.1 «Разработка тест-систем для микроскопии и диагностики на основе плазмонных наноструктур, флуоресцентных полупроводниковых наночастиц и органических красителей»).

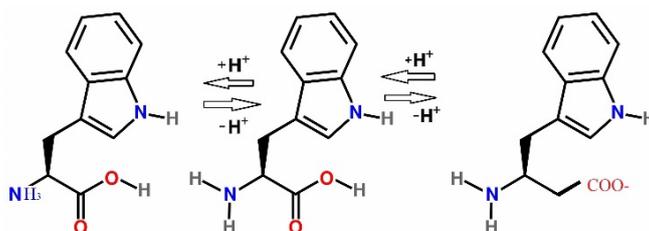


Рисунок 1 – Структурные превращения триптофана в зависимости от pH водно-буферных растворов

Значения рКа для этих форм равны 2,4 для основного центра молекулы COO^- и 9,4 для кислотного центра NH^+ . Это означает, что при pH ниже, чем 2,4, все молекулы в растворе представлены преимущественно катионами, а при pH больше, чем 9,4 – преимущественно анионами. Изоэлектрической точкой называется величина, равная среднему значению из этих двух величин рКа. При pH равно величине изоэлектрической точки молекула является нейтральной. Для Тгр изоэлектрическая точка равна 5,9.

Среди продуктивных методов изучения корреляции между структурой и физико-химическими свойствами аминокислот служит колебательная спектроскопия. Колебательные спектры цвиттер-ионной формы Тгр были предметом ряда исследований экспериментального и теоретического характера [3–8], среди которых одни авторы исследовали только ИК спектры [3–5], а другие – спектры КР [6–8].

В связи с этим, т. к. спектрально-структурные свойства Тгр в твердом и водном состояниях ранее были изучены не в полном объеме, то остается открытым вопрос о конструктивной модели, позволяющей воспроизведение характерных особенностей ИК и КР спектров Тгр в этих двух агрегатных фазах. Целью данной работы является проявление ионных превращений в спектрах комбинационного рассеяния (КР) света в диапазоне pH от изоэлектрической точки до рКа и выше. Изменение pH водных растворов осуществлялось добавлением 1n раствора NaOH. Измерение нормальных колебаний и интенсивностей спектров инфракрасного (ИК) поглощения и КР спектров Тгр проводился с помощью ИК Фурье-спектрометра Nicolet iS10 и 3D сканирующего конфокального КР микроскопа со спектрометром. Спектры ИК и КР Тгр в кристаллическом состоянии приведены на рисунке 2, спектры КР водных растворов в исследуемом диапазоне pH на рисунке 3.

Как видно на рисунке 2, колебательные полосы с частотами 499, 730, 1337, 1399 cm^{-1} наиболее интенсивны в спектрах ИК поглощения кристаллического Тгр, в то время, как эти полосы в спектре КР практически отсутствуют. Это указывает на антисимметрию колебаний указанных полос. Наоборот, наиболее интенсивные в спектре КР кристаллического Тгр полосы с частотами 1362 и 1425 cm^{-1} , отсутствуют в его спектре ИК поглощения. И это указывает на полносимметричный характер колебаний на этих частотах. В то же самое время колебание на частоте 1574 cm^{-1} активно в обоих – ИК и КР спектрах кристаллического триптофана.

По полученным данным можно отследить и увидеть количественную и качественную аналогию теоретического и экспериментального спектра Тгр. Спектры КР, для двух рассматриваемых нами, фазовых состояний (твердое и водный раствор), показали себя менее чувствительными к соотношению положений водородных связей, и как следствие – отсутствие отличия форм этих колебаний. Если же акцентировать внимание на конфигурацию колебаний, соответствующую самым усиленным линиям спектра КР Тгр в конденсированных состояниях, то она содержит трансформацию длин связей и валентных углов R-In, которые в свою очередь на значения частот и интенсивности линий практически не влияют (водородные связи).

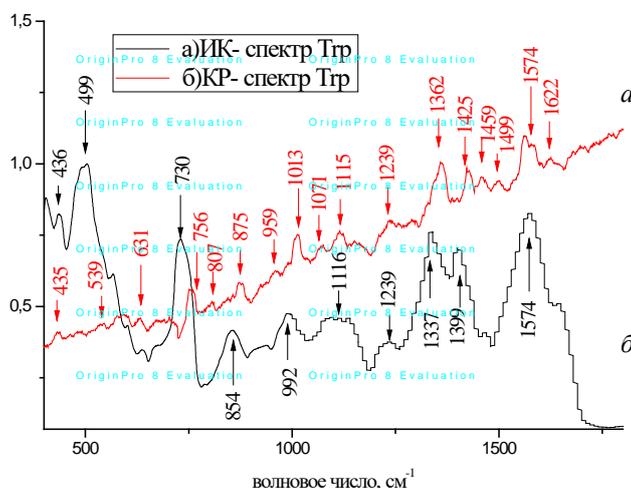


Рисунок 2 – Колебательные спектры ИК поглощения (а) и КР света (б) Тгр в кристаллическом состоянии

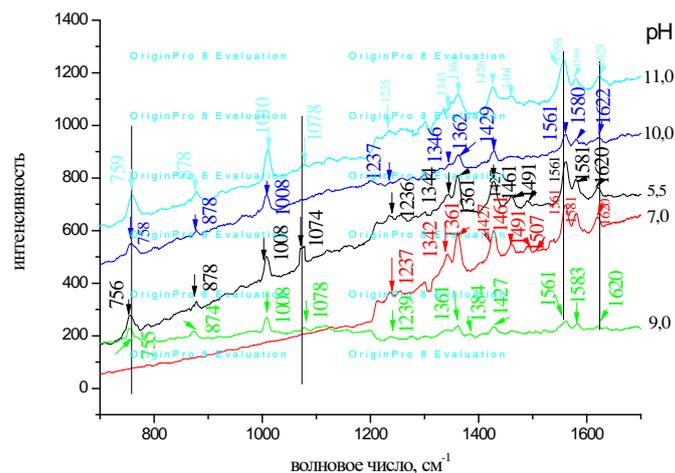


Рисунок 3 – Спектры КР света водных растворов Трп при различных значениях рН (указано справа от соответствующих спектров)

Наиболее радикальное изменение в спектрах КР света водных растворов Трп происходит при изменении рН 5,5 до 7 и выше (рисунок 3). Так при рН около 5,5, ниже изоэлектрической точки проявляется колебание на частоте 1074 см^{-1} , вклад в которое вносят колебания с участием ионизованной аминогруппы, а при более высоких значениях рН интенсивность этой полосы заметно уменьшается.

Полоса с частотой 1008 см^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям бензольного кольца, не испытывает каких-либо заметных изменений, как по положению, так и по относительной интенсивности (рисунок 3) так как основной вклад в это колебание вносят деформационные колебания бензольного кольца, удаленного от центров протонирования (рисунок 1).

Положение полосы, вклад в которую дает деформационное колебание неплоских деформационных колебаний группы $\gamma\text{ NH}^{3+}$ и валентные колебания группы $\nu\text{ COO}^-$ испытывает смещение от значения 1560 см^{-1} при рН 5,5 до 1558 см^{-1} при рН 11. Такое низкочастотное смещение может указывать на образование водородных связей $\text{C}-\text{O}\cdots\text{N}$ между соседними молекулами Трп при рН 11.

Таким образом сравнительный анализ спектров КР света и ИК поглощения молекулы триптофана в конденсированном состоянии, а также спектров КР света концентрированных водных растворов триптофана при увеличении рН показывает, какие изменения в спектрах соответствуют понижению симметрии, реакции депротонирования и образованию водородных связей на аланиновом фрагменте. Ценность данных наблюдений заключается в их применении для анализа спектров гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света при адсорбции на ГКР активных поверхностях. Действительно, сорбция молекулы на металлической шероховатой поверхности может приводить к искажению симметрии молекулы, а изменение потенциала поверхности к изменению локального рН [9] и, как следствие, протеканию реакций депротонирования в приграничном слое.

Список литературы

1. Рис, Э. От клеток к атомам / Э. Рис, М. Стэрнберг ; под ред. Ю. С. Лазуркина, В. А. Ткачука. – М. : Мир, 1988. – 144 с.
2. Мусил, Я. Современная биохимия в схемах / Я. Мусил, О. Новакова, К. Кунц. – М. : Мир, 1981. – 216 с.
3. Cao, X. Infrared Spectral, Structural, and Conformational Studies of Zwitterionic L-Tryptophan / X. Cao, G. Fischer // J. Phys. Chem. A. – 1999. – Vol. 193. – P. 9995–10003. – DOI: 10.1021/jp992421c.
4. Snoek, L. C. A spectroscopic and computational exploration of tryptophan-water cluster structures in the gas phase / L. C. Snoek, R. T. Kroemer, J. P. Simons // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2002. – Vol 4. – P. 2130–2139. – DOI: 10.1039/b200059h.
5. Stepwise Solvation of Amino Acid: The Appearance of Zwitterionic Structures / M. N. Blom [et al.] // J. Phys. Chem. A. – 2007. – Vol. 111. – P. 7309–7316. – DOI: 10.1021/jp070211r.
6. Chuang, C.-H. Raman scattering of L-tryptophan enhanced by surface plasmon of silver nanoparticles: vibrational assignment and structural determination / C.-H. Chuang, Y.-T. Chen // J. Raman Spectrosc. – 2008. – Vol. 40. – P. 150–156. – DOI: 10.1002/jrs.2097.
7. Kim, S. K. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) of aromatic amino acids and their glycyl dipeptides in silver sol / S. K. Kim, M. S. Kim, S. W. Suh // J. Raman Spectrosc. – 1987. – Vol. 18. – P. 171–175. – DOI: 10.1002/jrs.1250180305.
8. Lee, H. I. Raman spectroscopy of L-tryptophan-containing peptides adsorbed on a silver surface // H. I. Lee, S. W. Suh, M. S. Kim // J. Raman Spectrosc. – 1988. – Vol. 19. – P. 491–495. – DOI: 10.1002/jrs.1250190710.
9. Strekal, N. D. Giant RS spectroscopy and structural-conformational transformations of thiamine adsorbed on the surface of a silver electrode / N. D. Strekal, V. F. Oskirko, G. A. Gachko, L. N. Kivach, S. A. Maskevich // Journal of applied spectroscopy. – 1999. – Vol. 66. – P. 701–707. – doi.org/10.1007/BF02675218.

Aqueous alkaline solutions containing an amino acid such as tryptophan were obtained for different pH values, as a measure of the acidity of these mixtures. The interpretation of vibrational (IR and Raman) spectra of ionic forms of L-tryptophan in condensed states and aqueous solutions was carried out.

Кичко Евгения Валентиновна, магистр физико-математических наук, аспирант 1 курса д/о специальности «Физика конденсированного состояния», Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, Motyl_EV@grsu.by.

Научный руководитель – *Мотевич Инна Григорьевна*, кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры общей физики, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, i.motевич@grsu.by.

УДК 538.911

А. А. КОРХОВ

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА РАДИАЦИОННЫЕ ПОВРЕЖДЕНИЯ В ВОЛЬФРАМЕ

В реализации международного проекта термоядерного реактора ИТЕР вольфрам как конструкционный материал выбран для покрытия разнообразных элементов дивертора, а также, рассматривается вопрос применения вольфрама в создании первой стенки термоядерного реактора-токамака [1]. Помимо применения в реакторах с магнитным удержанием плазмы, активно реализуются проекты создания реакторов для ядерного синтеза с инерциальным удержанием плазмы, установка NIF в Ливерморской Национальной лаборатории им. Лоуренса, где вольфрам рассматривается как материал узлов и деталей камеры установки [2]. В связи с этим активно ведутся работы по испытанию материалов под воздействием высоких тепловых и плазменных нагрузок, однако помимо реакций конструкционного материала, обусловленных непосредственным плазменным воздействием, таких как деградация структурно-фазового состояния (дуговая эрозия, появление микротрещин, плейтлетов и блистеров, и т.д.), деградация физико-механических свойств и значительное снижение радиационной стойкости материала, существенно также влияние облучения нейтронами в DT-реакции, способного вызвать реакции с образованием водорода, гелия и других элементов, и последующего облучения их ионами [1; 3–4].

Показано, что взаимодействие плазмы с поверхностью материала при высоких тепловых нагрузках в термоядерных установках (токамаках, стеллараторах и др.) вызывает эффекты изменения поверхности, переосаждение эродированных материалов на поверхность, плавление и движение расплава по поверхности, неоднородное отверждение расплава и рекристаллизацию [1–4].

Для борьбы с нежелательной деградацией и дуговой эрозией вольфрама и улучшением его радиационной стойкости, в настоящее время активно продвигаются идеи предварительной ионной модификации поверхности [5–7]. Так для упрочнения поверхности и износостойкости прибегают к использованию обработки высокотемпературной импульсной плазмы и компрессионных плазменных пучков [5; 8].

В данной работе рассматривается результат обработки компрессионными плазменными потоками (КПП), на радиационную стойкость образцов вольфрама к последующему облучению низкоэнергетическими ионами He^{2+} , предлагаемого для имитации процессов радиационного повреждения в ходе промышленно-эксплуатационной деятельности на термоядерных реакторах, из анализа которых можно сделать вывод о радиационной стойкости подготовленного плазменной обработкой вольфрама по отношению к его исходному состоянию.

Таким образом, ожидается улучшение не только физико-механических свойств (увеличение твердости и износостойкости поверхностного слоя), но и радиационной стойкости образцов вольфрама, подвергшихся предварительной обработке КПП, на основании анализа современных литературных источников.

В работе исследовался образец технически чистого 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.

Фазовый состав модифицированного приповерхностного слоя изучался с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Rigaku Ultima IV в медном излучении CuK_α (длина волны 0,154178 нм). Съёмка велась в геометрии скользящего пучка под углом $\alpha = 5^\circ$. Это позволило анализировать тонкий приповерхностный слой, сопоставимый с глубиной имплантации ионов гелия. С помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) проводился анализ морфологии поверхности.

На рисунках 1 и 2 представлены рентгеновские дифрактограммы вольфрама при различных дозах облучения гелием от $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ до $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. При их анализе было установлено, что дифракционные максимумы вольфрама обладают асимметрией со стороны меньших углов дифракции, что может говорить об изменении структуры кристаллической решётки. Причём более выраженный вид оно имеет на дифракционных максимумах

мах образцов с большей дозой облучения, начинающейся примерно от $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. При анализе рентгеновских дифрактограмм было установлено, что параметр кристаллической решётки (а) увеличился до значения 3,1921 Å по сравнению с эталонным значением данного параметра, равного примерно 3,16 Å (рис. 3).

С помощью программы SRIM было смоделировано поведение ионов гелия в приповерхностном слое (примерно 2500 Å) вольфрама. Были получены распределение повреждающей дозы в слое и концентрация внедрённых ионов гелия (рис. 4).

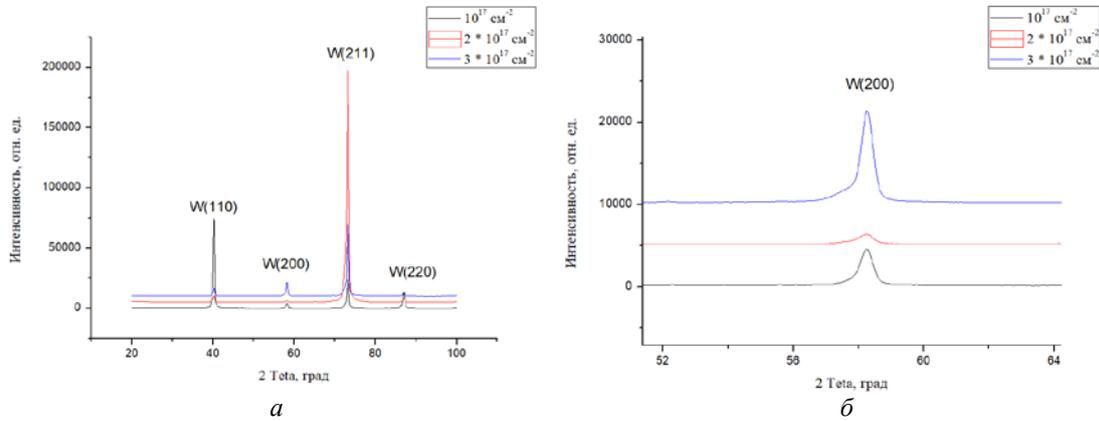


Рисунок 1 – Рентгенограмма образца вольфрама (а) в исходном состоянии (без облучения КПП), на вставке (б) направление (200)

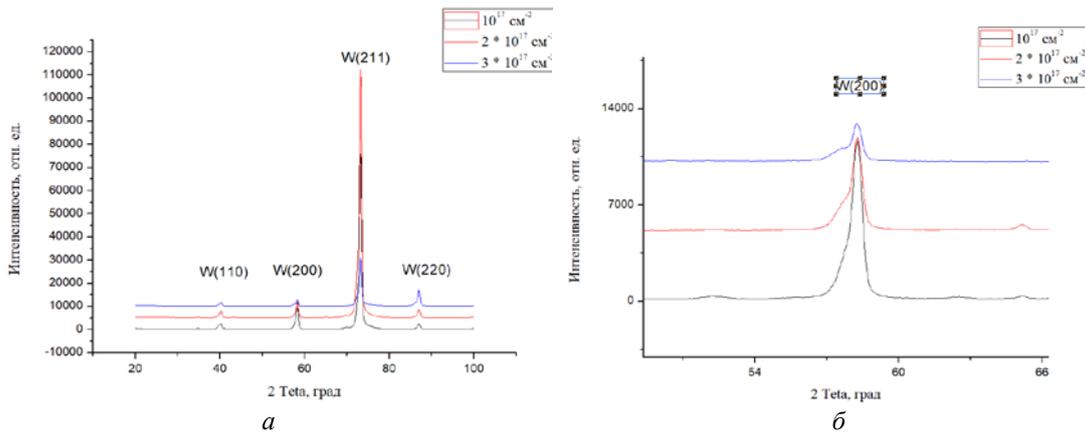


Рисунок 2 – Рентгенограммы образца вольфрама (а) после облучения КПП, на вставке (б) направление (200)

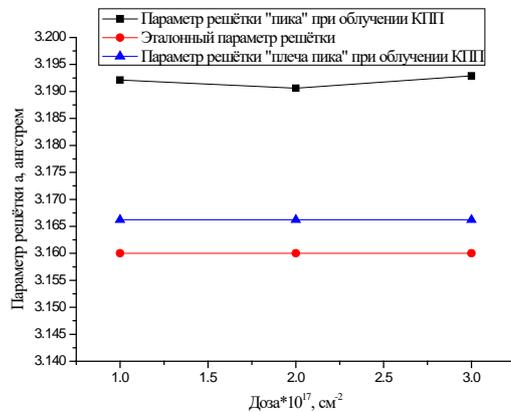


Рисунок 3 – Зависимость параметра решётки вольфрама от дозы облучения

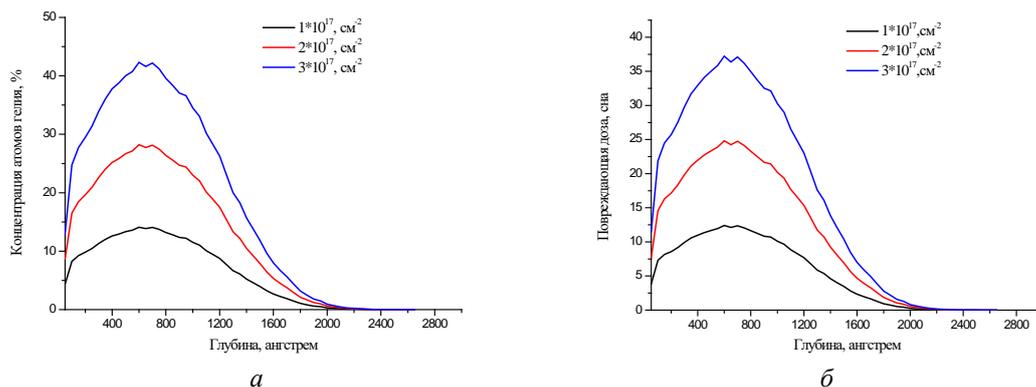


Рисунок 4 – Зависимость концентрации имплантированного гелия (а) и повреждающей дозы (б) от глубины

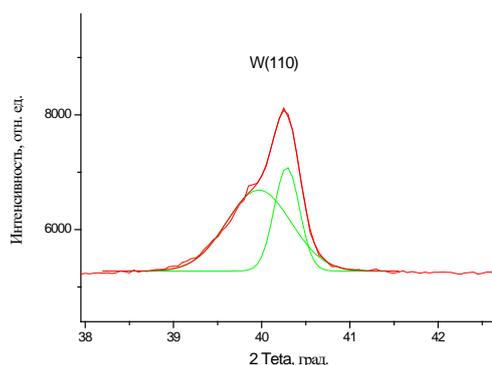


Рисунок 5 – Гауссовская аппроксимация дифракционного максимума (110) вольфрама после облучения ионами гелия

В заключение можно сделать вывод о том, что после воздействия КПП изменилась решётка вольфрама, что может повысить радиационную стойкость материала. Также была получена глубина проникновения ионов гелия, которая примерно равна 2500 \AA .

Список литературы

1. Радиационно-повреждённый вольфрам: получение и исследование в потоке стационарной плазмы / Б. И. Хрипунов, В. С. Койдан, А. И. Рязанов, В. М. Гуреев, С. Н. Корниенко [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. – 2017. – Т. 40, № 4. – С. 40–49.
2. Иванов, Л. И. Взаимодействие мощных импульсных потоков энергии с материалами / Л. И. Иванов, В. Н. Пименов, В. А. Грибков // Физика и химия обработки материалов. – 2009. – Т. 1. – С. 23–37.
3. Шарапов, В. М. Структурные нарушения в вольфраме после взаимодействия с низкоэнергетичной гелиевой плазмой с допороговыми энергиями ионов / В. М. Шарапов, С. Л. Канашенко // Вопросы атомной науки и техники. – 2008. – Т. 2. – С. 20–25.
4. Будаев, В. П. Эффекты дугообразования при действии плазмы на вольфрамовые компоненты первой стенки в токамаке / В. П. Будаев, Л. Н. Химченко, С. А. Грашин, А. В. Карпов // Вопросы атомной науки и техники. – 2019. – Т. 42, № 1. – С. 51–56.
5. Калинин, Б. А. Упрочнение поверхности и повышение износостойкости металлических материалов при обработке потоками высокотемпературной импульсной плазмы / Б. А. Калинин, В. Л. Якушин, В. И. Польский, П. С. Джумаев // Физика и химия обработки материалов. – 2010. – Т. 2. – С. 21–27.
6. Будаев, В. П. Результаты испытаний вольфрамовых мишеней дивертора при мощных плазменно-тепловых нагрузках, ожидаемых в ИТЭР и токамаках реакторного масштаба (обзор) / В. П. Будаев // Вопросы атомной науки и техники. – 2015. – Т. 38, № 4. – С. 5–33.
7. Даценко, О. А. Перспективы использования вольфрама в термоядерных установках / О. А. Даценко // Вестник Харьковского университета. – 2010. – Т. 46, № 2. – С. 4–13.
8. Изменение микроструктур и механических свойств железа в результате воздействия компрессионного плазменного потока / В. В. Углов, В. М. Анищик [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2004. – Т. 4. – С. 37–42.

Корхов Александр Андреевич, студент 4-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.

М. А. КРЕТОВА

ПРОСТОЙ КИНЕТИЧЕСКИЙ ПАРАМЕТР, УКАЗЫВАЮЩИЙ НА ПРОИСХОЖДЕНИЕ РЕЛАКСАЦИИ, ВЫЗВАННОЙ ТОЧЕЧНО-ПОДОБНЫМИ ДЕФЕКТАМИ В ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЁКЛАХ²

Выполнены дилатометрические измерения и измерения модуля сдвига на высокоэнтропийных металлических стеклах (МС) $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{20}$, $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Ni}_{20}$ и стандартном $\text{MCZr}_{57}\text{Nb}_5\text{Al}_{10}\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}$ (Vit-106) в изотермических условиях и при изохронном нагреве. Результаты работы подтверждают гипотезу межузельной теории о том, что релаксационные явления в МС обусловлены точечно-подобными дефектами типа межузельных гантелей.

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) – это металлические материалы, открывающие, по мнению ряда исследователей, новую эру в материаловедении и технике. Изначально ВЭС были определены как сплавы, содержащие по меньшей мере пять основных металлических элементов с содержанием каждого от 5 до 35 ат. %. Важнейшей характеристикой ВЭС считается энтропия смешения компонентов, которая максимальна в случае эквиатомных составов [1].

В последнее время были получены высокоэнтропийные металлические стекла (ВЭМС), содержащие пять или более элементов [2]. Представляет интерес выяснение роли высокой энтропии смешения в формировании физических свойств ВЭМС. Настоящая работа посвящена изучению этого вопроса.

Были проведены измерения модуля сдвига и дилатометрические измерения на высокоэнтропийных стеклах $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{20}$, $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Ni}_{20}$ и стандартном стекле $\text{Zr}_{57}\text{Nb}_5\text{Al}_{10}\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}$ (Vit-106) в изотермических условиях и при изохронном нагреве.

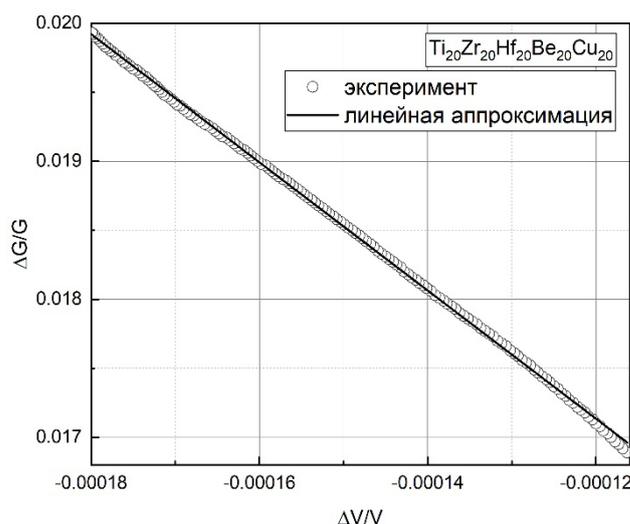


Рисунок 1 – Относительное изменение модуля сдвига $\Delta G / G$ как функции относительного изменения объёма $\Delta V / V$, происходящего при релаксации. Угловым коэффициентом соответствует параметру $K = d \ln G / d \ln V = -46$

На рис. в качестве примера представлены данные для высокоэнтропийного металлического стекла $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}\text{Cu}_{20}$ в виде зависимости относительного изменения модуля сдвига $\Delta G / G$ от относительного изменения объёма $\Delta V / V$ вследствие структурной релаксации при температуре $T = 500 \text{ K}$. Как видно, модуль сдвига G уменьшается с ростом V . При этом рассматриваемая зависимость практически полностью линейна и может быть охарактеризована одним безразмерным параметром $K = d \ln G / d \ln V = -46$. Параметр K представляет собой универсальный параметр релаксации, дающий важную информацию о происхождении релаксаций, вызванных точечными или точечно-подобными дефектами в металлических кристаллах и стеклах [3]. В рамках межузельной теории эта релаксация в стекле обусловлена изменением концентрации точечно-подобных дефектов типа межузельных гантелей, замороженных в процессе изготовления стекла. Экспериментально наблюдаемые значения параметра K подтверждают эту интерпретацию. Аналогичные результаты были получены для других исследуемых в работе металлических стекол.

²Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 23-12-00162.

Список литературы

1. Макаров, А. С. Расчет температурной зависимости нерелаксированного модуля сдвига высокоэнтропийных объемных аморфных сплавов на основе калориметрических данных / А. С. Макаров, Е. В. Гончарова, Г. В. Афонин, Ц. Ч. Цзiao, Н. П. Кобелев, В. А. Хоник // Письма в ЖЭТФ. – 2020. – Т. 111, № 10. – С. 691–696.
2. Duan, Y. J. Link between shear modulus and enthalpy changes of $Ti_{16.7}Zr_{16.7}Hf_{16.7}Cu_{16.7}Ni_{16.7}Be_{16.7}$ high entropy bulk metallic glass / Y. J. Duan, J. C. Qiao, D. Crespo, E. V. Goncharova, A. S. Makarov, G. V. Afonin, V. A. Khonik // Journal of alloys and compounds. – 2020. – Vol. 830. – P. 154564-1 – 154564-5.
3. Makarov, A. S. A simple kinetic parameter indicating the origin of the relaxations induced by point(-like) defects in metallic crystals and glasses / A. S. Makarov, R. A. Konchakov, Yu. P. Mitrofanov, M. A. Kretova, N. P. Koblelev, V. A. Khonik // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2020. – № 32. – P. 1–7.

Dilatometric measurements of the shear modulus on high-entropy metal glasses and standard glass were performed in the work. The results of the performed work confirm the hypothesis of the interstitial theory that relaxation phenomena in MS are caused by point defects.

Кретова Марина Александровна, Воронежский государственный педагогический университет (ВГПУ), Воронеж, Российская Федерация, marinakretova1994.marina@mail.ru.

Научный руководитель – *Хоник Виталий Александрович*, доктор физико-математических наук, профессор, Воронежский государственный педагогический университет (ВГПУ), Воронеж, Российская Федерация, v.a.khonik@yandex.ru.

УДК 538.911

М. О. КОВАЛЕНКО, И. В. КОНДРУСЬ

СТРУКТУРНО-ФАЗОВАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ NiCoFeCr, NiCoFeCrMn И HfNbZrTi, ОБЛУЧЁННЫХ ИОНАМИ ГЕЛИЯ³

Исследована стойкость структурно-фазового состояния высокоэнтропийных сплавов NiCoFeCr, NiCoFeCrMn и HfNbZrTi к облучению ионами He²⁺ при комнатной температуре. Установлено методами рентгеноструктурного анализа влияние облучения ионами гелия на макронапряжение и плотность дислокаций высокоэнтропийных сплавов NiCoFeCr, NiCoFeCrMn и HfNbZrTi. Системы NiCoFeCr и NiCoFeCrMn представляют собой однофазную ГЦК структуру на основе твердого раствора (Ni, Co, Fe, Cr) и (Ni, Co, Fe, Cr, Mn) соответственно, а HfNbZrTi представляют собой однофазную ОЦК структуру на основе твердого раствора (Hf, Nb, Zr, Ti) как в исходном состоянии, так и после облучения ионами He²⁺ при флюенсе и 2×10^{17} см⁻². Выявлен меньший уровень напряжений в ГЦК сплавах NiCoFeCr и NiCoFeCrMn.

С середины XX века бурно развивались ядерные технологии, уже в наши дни эксплуатация ядерно-энергетических происходит в условиях высоких температур и давлений. Новейшие разработки, такие как реакторы 4 поколения, токамаки и установки ядерной медицины, требуют устойчивости конструкционных материалов к более высоким температурам (сверх 500 °С), коррозионностойкости к взаимодействию с жидкими расплавами солей и металлов в качестве теплоносителя, высокая прочность к механическому воздействию и давлению, а также радиационная стойкость к продуктам деления, из которых наибольшую опасность для материалов и их сплошности представляют инертные газы, а также ионы (He, Kr, Xe и др.), вследствие их малой растворимости в металлах и сплавах их внедрение в кристаллическую решетку, как правило, вызывает рост напряжений и развитие деградиционной структуры (микротрещины, поры, дислокационные петли и т. д.) [1; 2].

Потенциальным конструкционным материалом в передовых промышленных и медицинских приложениях ядерных технологий, многие исследователи материаловеды называют молодой семейство материалов, появившихся и бурно развивающихся с начала XXI века – высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) [1–3]. Активное исследование нового класса металлических материалов происходит не более, чем четверть века, но уже сейчас исследователи говорят о создании сплавов с уникальным сочетанием свойств: высокая прочность и пластичность, коррози- и износостойкость, и что более важно радиационная стойкость к высокодозовой и высокотемпературному облучению. Уникальное сочетание физических свойств обуславливается проявлением новых, ранее неисследованных явлений: высокоэнтропийный эффект, «коктейльный» эффект и эффект искажения кристаллической решетки. Данные эффекты появляются вследствие уникального структурно-фазового состояния ВЭС. ВЭС представляют из себя эквивалентные однофазные твердые растворы по типу замещения на основе большого числа металлических компонент (как правило, более 4) [1; 4–6].

В данной работе ставится вопрос, о том, как повлияет высокодозовое облучение ионами гелия (He²⁺) на структурно-фазовое состояние ВЭС с гранцентрированной (ГЦК) решеткой, к которым относятся сплавы Ni-

³ Данное исследование финансируется Министерством образования Республики Беларусь (грант конкурса научно-исследовательских работ докторантов, аспирантов, соискателей и студентов на 2024 г.).

Co-Fe-Cr Ni-Co-Fe-Cr-Mn, и на сплав с объёмно-центрированной (ОЦК) решеткой на основе тугоплавких металлов, к которому относится сплав Hf-Nb-Zr-Ti.

Сплавы ВЭС получены из порошков чистых (до 99,97 %) металлов методом дуговой плавки в аргоновой атмосфере высокой чистоты с последующей отливкой в медные кюветы. После их кристаллизации проводили отжиг на протяжении 24 ч при 1150 °С с целью сфероидизации и гомогенизации зеренной структуры образцов. В последующем проводили холодную прокатку до уменьшения толщины слитков на 85 % и завершающий отжиг при 1150 °С в течение 72 ч с целью уменьшения текстуры и напряжений, вызванных прокаткой. Образцы облучались на ускорителе ионов ДЦ-60 ионами гелия (He^{2+}) с энергией 40 кэВ при флюенсе $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

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

Анализ элементного состава образцов производился методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на растровом электронном микроскопе ZEISS LEO 1455 VP, при величине ускоряющего напряжения 20 кВ.

Для определения макронапряжений применялся метод $\sin^2\psi$, широко используемый для рентгенографического определения макронапряжений. Для определения плотности дислокаций применялся метод Вильямсона-Холла: графический метод определения величины микродеформаций и плотности дислокаций, используя график зависимости $\beta \cos(\theta)$ от $\sin(\theta)$ в приближении, что функции вклады размера ОКР и микродеформаций описываются функциями Лоренца (β – интегральная ширина линии).

В таблице 1 представлены результаты исследования элементного состава сплавов NiCoFeCr и NiCoFeCrMn. В таблице 2 представлен состав сплава HfNbZrTi. Согласно этим данным, состав сплавов является близким к эквивалентному.

Таблица 1 – Элементный состав ВЭС NiCoFeCr и NiCoFeCrMn

| Образец | Концентрация элементов, ат. % | | | | |
|------------|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | Ni | Co | Fe | Cr | Mn |
| NiCoFeCr | 24,42 | 24,84 | 24,98 | 25,78 | – |
| NiCoFeCrMn | 19,45 | 19,73 | 20,04 | 20,42 | 20,36 |

Таблица 2 – Элементный состав ВЭС HfNbZrTi

| Образец | Концентрация элементов, ат. % | | | |
|----------|-------------------------------|-------|-------|-------|
| | Hf | Nb | Zr | Ti |
| HfNbZrTi | 25,50 | 25,55 | 24,01 | 24,94 |

Полученные данные РСА показывают формирование однофазных твердых растворов с ГЦК структурой (Ni,Co,Fe,Cr) и (Ni,Co,Fe,Cr,Mn) для 4 и 5 компонентного высокоэнтропийного сплава соответственно (рис. 1а, б) и твердого раствора (Hf,Nb,Zr,Ti) с ОЦК структурой кристаллической решетки для сплава HfNbZrTi (рис. 1в). В результате облучения ионами гелия с энергией 40 кэВ при флюенсе $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ фазовый состав высокоэнтропийных сплавов сохраняется, т. к. не наблюдается появления новых или исчезновение существующих дифракционных пиков, следовательно, твердые растворы в результате облучения не распадаются. Дифракционные пики твердых растворов (Ni,Co,Fe,Cr) и (Ni,Co,Fe,Cr,Mn), как и (Hf,Nb,Zr,Ti), сдвигаются в сторону меньших углов 2θ .

Значения макронапряжений, как видно из рисунка 2а, для сплавов с ГЦК решеткой в исходном состоянии являются растягивающими, при этом напряжения в 5-компонентном сплаве на 12 % меньше, чем в 4-компонентном ВЭС. Напряжения в сплаве с ОЦК решеткой в исходном состоянии – сжимающие и значение их оценивается приблизительно в $213 \pm 35 \text{ МПа}$. После же облучения ионами гелия напряжения в ГЦК сплавах переходят в сжимающие и в NiCoFeCrMn они на 6 % больше чем в сплаве NiCoFeCr, что связано с более сильным захватом гелий вакансионных комплексов в энергетические барьеры, создаваемые более сильной химической неоднородностью 5-компонентного сплава по сравнению с 4-компонентным. В сплаве на основе тугоплавких металлов макронапряжения возрастают в более чем 2,5 раза.

Напряжения создаваемые плохой растворимостью инертных газов в кристаллической решетке приводит к формированию примесно-вакансионных кластеров, концентрация и размеры которых определяют появление и эволюцию макродефектов, таких как трещины и поры, а также рост дислокационных петель. Соответственно рассмотрение данных о напряжениях вместе с плотностью дислокаций позволяют судить о радиационной стойкости структуры сплавов [1–3; 6].

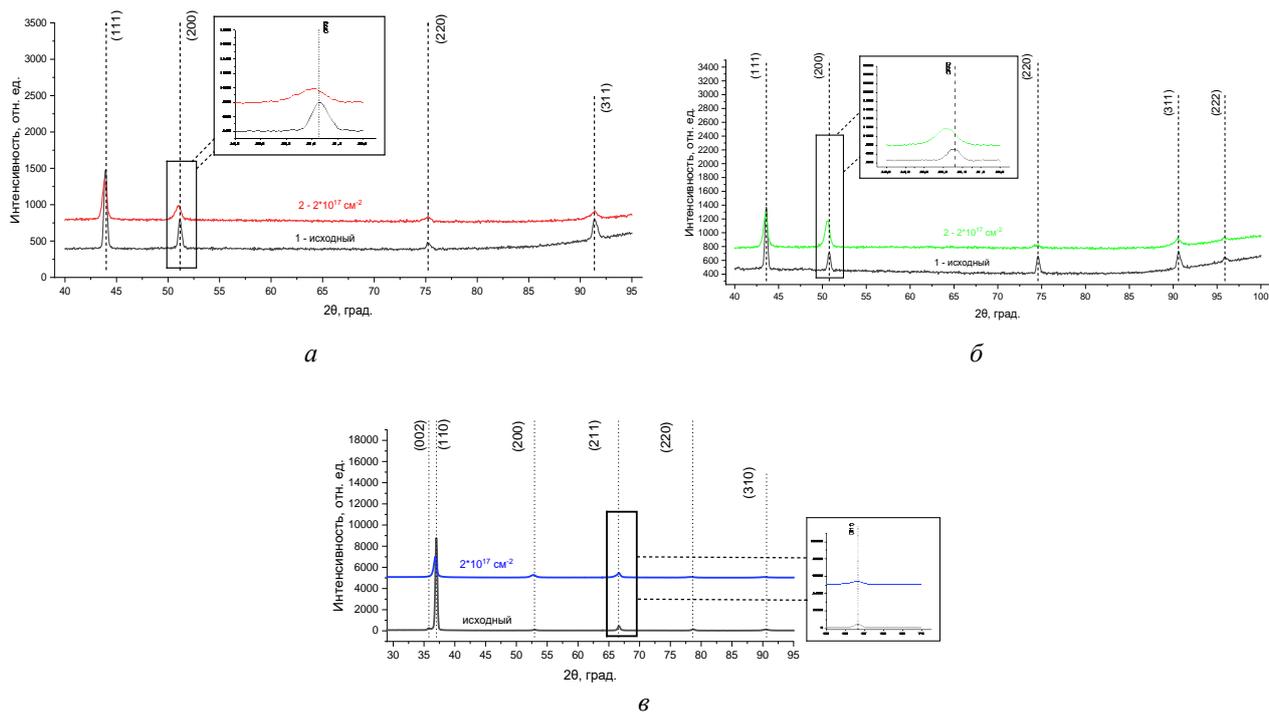


Рисунок 1 – Рентгенограммы исходных и облучённых ионами He²⁺ 40 кэВ с флюенсом 2×10¹⁷ см⁻² при комнатной температуре образцов NiCoFeCr (а), NiCoFeCrMn (б) и HfNbZrTi (в)

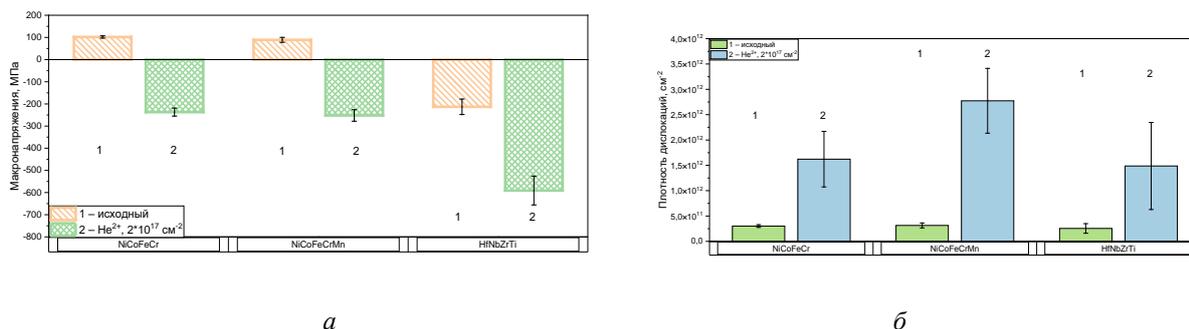


Рисунок 2 – Значения макронапряжений (а) и плотности дислокаций (б) в исходных (1) и облучённых ионами гелия 40 кэВ с флюенсом 2×10¹⁷ см⁻² (2) при комнатной температуре образцов NiCoFeCr, NiCoFeCrMn и HfNbZrTi

Как показано на рисунке 2б, значение плотности дислокаций ВЭС с ГЦК и ОЦК решеткой в исходном состоянии практически одинаковое и составляет 3×10^{11} см⁻², после облучения плотность дислокаций в сплаве NiCoFeCrMn в 1,2 раза больше, чем в NiCoFeCr, и почти в 2 раза больше, чем в HfNbZrTi.

Следовательно, 5-компонентный сплав NiCoFeCrMn с ГЦК решеткой ухудшает диффузию примесно-вакансионных кластеров, сопротивляясь их выходу на поверхности и эрозии последней, лучше, чем 4-компонентный NiCoFeCr. Однако облучение в одинаковых условиях в сплаве с ОЦК решеткой приводит к большему росту напряжений, чем в сплавах с ГЦК решеткой, что при большей радиационной нагрузке или в условиях с более высокой температурой может привести к распаду однофазного твердого раствора, что опасно с точки зрения сохранения физико-механических свойств в рамках эксплуатационных норм.

Таким образом, сравнение уровня макронапряжений и плотности дислокаций ВЭС NiCoFeCr и NiCoFeCrMn с ГЦК решеткой и HfNbZrTi с ОЦК решеткой показало лучшую структурную стойкость сплава NiCoFeCrMn. Более высокие значения напряжений в сплаве с ОЦК решеткой при более высокой дозовой или температурной нагрузке может привести к распаду однофазного твердого раствора, что показано в работах [5; 6]. Однако при облучении ионами гелия (He²⁺) с энергией 40 кэВ при флюенсе 2×10¹⁷ см⁻² все образцы с ГЦК и ОЦК структурой проявили радиационную стойкость структурно-фазового состояния.

Список литературы

1. Lu, C. Enhancing radiation tolerance by controlling defect mobility and migration pathways in multi component single-phase alloys / C. Lu, L. Niu, N. Chen // Nature Communications. – 2016. – V. 7, № 1. – P. 40–49. – DOI:10.1038/ncomms13564.
2. Zhao, Y. Heterogeneous precipitation behavior and stacking-fault-mediated deformation in a CoCrNi-based medium-entropy alloy / Y. Zhao // Acta Materialia. – 2017. – Vol. 138. – P. 72–82. – DOI:10.1016/j.actamat.2017.07.029.
3. Wang, J. Xe-ion-irradiation-induced structural transitions and elemental diffusion in high-entropy alloy and nitride thin-film multilayers / J. Wang // Materials & Design. – 2022. – Vol. 219, № 16. Art. 110749. – DOI:10.1016/j.matdes.2022.110749.
4. Chang, S. Irradiation-induced swelling and hardening in HfNbTaTiZr refractory high-entropy alloy // Materials Letters. – 2022. – Vol. 272, № 3. Art. 127832. – DOI:10.1016/j.matlet.2020.127832.
5. Peng, S. Mechanical behavior of the HfNbZrTi high entropy alloy after ion irradiation based on micro-pillar compression tests alloy // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 892, № 3. Art. 162043. – DOI:10.1016/j.jallcom.2021.162043.
6. Li, D. Helium ion irradiation enhanced precipitation and the impact on cavity formation in a HfNbZrTi refractory high entropy alloy // Journal of Nuclear Materials. – 2021 – Vol. 552. Art. 153023. – DOI:10.1016/j.jnucmat.2021.153023.

The resistance of the structural and phase state of high-entropy alloys NiCoFeCr, NiCoFeCrMn and HfNbZrTi alloys to He²⁺ ion irradiation at room temperature has been studied. The effect of irradiation with helium ions on the macron stress and dislocation density of high-entropy alloys NiCoFeCr, NiCoFeCrMn and HfNbZrTi has been established by X-ray diffraction analysis. The Ni-CoFeCr and NiCoFeCrMn systems represent a single-phase FCC structure based on a solid solution (Ni,Co,Fe,Cr) and (Ni,Co,Fe,Cr,Mn), respectively, and HfNbZrTi represent a single-phase BCC structure based on a solid solution (Hf,Nb,Zr,Ti) as in the original and after irradiation with He²⁺ ions at fluence and $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. A lower stress level was revealed in the FCC alloys NiCoFeCr and NiCoFeCrMn.

Коваленко Максим Олегович, студент 4-го курса физического факультета, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, maksuskoval@tut.by.

Кондрусь Илья Васильевич, студент 4-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 621.315.592

Д. Э. КОШЧАНОВА

ВЛИЯНИЕ КЛАСТЕРОБРАЗОВАНИЯ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ ТВЁРДОГО РАСТВОРА $Si_{1-x}Ge_x$ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Выращены монокристаллические пленки твердого раствора $Si_{1-x}Ge_x$ ($0 < x < 1$) на подложках Si<111> из оловянного раствора-расплава методом жидкофазной эпитаксии. Температура начала кристаллизации варьировались в интервале $T_{н.к.} = 800 \text{ } ^\circ\text{C} \div 1050 \text{ } ^\circ\text{C}$. Рентгенодифрактометрическим методом изучена монокристалличность полученных пленок, а также зависимость плотность дислокаций на границе подложка-пленка от количества и размера образования нанокластеров в растворе-расплаве во время роста твердого раствора $Si_{1-x}Ge_x$.

С целью совершенствования технологии получения высококачественных тонких слоев полупроводникового материала методом жидкофазной эпитаксии, с заданными электрофизическими и фотоэлектрическими свойствами, на такую дешёвую подложку как кремний, является весьма актуальной.

В процессе роста из жидкой фазы эпитаксиальных слоев $Si_{1-x}Ge_x$ используются кремниевые подложки, у которых параметр решетки и коэффициент термического расширения (КТР) близки к образующимся эпитаксиальным слоям. Чтобы избежать дислокаций и микротрещин, а также частичных растворов подложек (при положении не до пересыщенного раствора к компонентам подложки), подбирались разные методы и переменный варизонный состав твердого раствора [1]. Однако, те режимы технологического роста, которые связаны с физическими и химическими свойствами выращиваемого раствора-расплава такой системы, до настоящего времени изучены крайне недостаточно.

Для выращивания варизонного твердого раствора $Si_{1-x}Ge_x$ ($0 < x < 1$), нами был использован кварцевый реактор вертикального типа с горизонтально расположенными подложками на установке типа ЭПОС[2]. Эпитаксиальные пленки $Si_{1-x}Ge_x$ выращивались при температуре начала ($T_{н.к.}$) и окончания кристаллизации ($T_{к.к.}$) соответственно в интервале 1050–450 °С. Образцы выращивались при различных значениях технологических параметров жидкостной эпитаксии. Исследование химического состава поверхности и скола выращенных эпитаксиальных слоев $Si_{1-x}Ge_x$, были проведены на рентгеновском микроанализаторе «Jeol» JSMLV-1059-Japan. Полученные растровые картины свидетельствовали о почти однородном распределении по поверхности эпитаксиального слоя и о варизонности твердого раствора по толщине.

Измерения параметров решетки, выращенных на Si-подложках $Si_{1-x}Ge_x$ – слоев, производили рентгенодифракционным методом на установке ДРОН-3М. Отсутствие других пиков на дифрактограмме, свидетельствуют о совершенстве полученных эпитаксиальных слоев. Полученные экспериментальные данные показали, плотность дислокаций (N_D) выращенных полупроводниковых твердых растворов $Si_{1-x}Ge_x$ зависит от всех технологических параметров: от температуры роста, скорости принудительного охлаждения, ориентации и чистоты подложек, типа растворителя. Содержание кремния, начиная с границы подложка-пленка Si – $Si_{1-x}Ge_x$ вдоль направления роста уменьшается, соответственно содержание германия увеличивается.

При выращивании эпитаксиальных слоев, компоненты твердого раствора кремний и германий в растворе-расплаве участвуют в виде атома и молекулы. Некоторые атомы успевают объединиться за счет процесса коагуляции (чем больше температура, тем больше число коагуляции) одинаковых компонентов раствора и образуют кластеры размером 1–10 нм, это теоретически нами рассчитано с использованием формулы Эйнштейна – Смолуховского, которые составляют незначительную часть доли всех растворенных элементов.

Применение седиментационного анализа для определения размеров частиц высокодисперсной, (ультрамикрогетерогенных) фазы дала возможность определить r -радиус частиц и состояние компонентов Si, Ge в растворе с помощью следующей формулы [3]:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta\Delta h}{4g(\rho_{\text{дф}} - \rho_{\text{дср}})t}},$$

где, t – промежуток времени от начала кристаллизации, Δh – разницы толщины пленок выращенных на верхнюю и на нижнюю подложку, η – вязкость раствора-расплава, $\rho_{\text{дф}}$, $\rho_{\text{дср}}$ – плотность дисперсионной среды (ДС) и дисперсной фазы (ДФ), соответственно, g – ускорение свободного падения.

Таким образом, определены размеры кремниевых кластеров компонентов в растворе, которые связаны с кристаллической совершенностью выращенных эпитаксиальных слоев, в зависимости от величины зазора между подложками при разных $T_{\text{нк}}$: $r_{\text{Si}} = 4,4$ нм для $T_{\text{нк}} = 900$ °С, $r_{\text{Si}} = 4,71$ нм для $T_{\text{нк}} = 970$ °С, $r_{\text{Si}} = 5,55$ нм для $T_{\text{нк}} = 1050$ °С.

Диффузия в полной мере проявляется в ультрамикрогетерогенных (высокодисперсных) системах, у которых интенсивность седиментации и диффузии близки, вследствие чего с течением времени в таких системах происходит выравнивание диффузионных и седиментационных потоков $I_{\text{сед}} = I_{\text{дифф}}$ и устанавливается седиментационно – диффузионное равновесие, описываемое гипсометрическим законом Лапласа:

$$n = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{V(\rho_{\text{дф}} - \rho_{\text{дср}})gd}{kT}\right).$$

С помощью этой формулы вычислено относительное изменение концентрации компонентов (n) в зависимости от расстояния, от поверхности верхней подложки в растворе-расплаве (рис. 1):

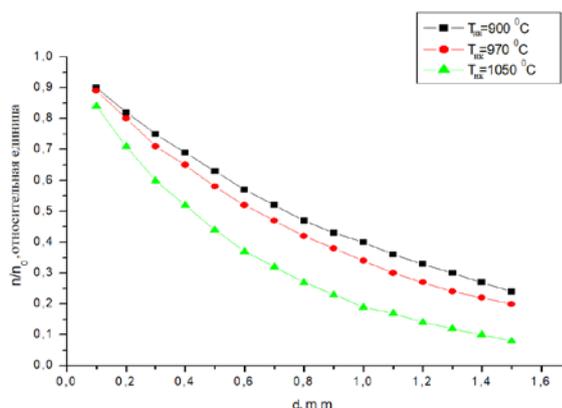


Рисунок 1 – Относительное изменение кремниевой концентрации компонентов $\frac{n}{n_0}$ в зависимости от расстояния, от поверхности верхней подложки в растворе-расплаве

$$\frac{n}{n_0} = \exp(-0,92 \cdot d) \text{ для } T_{\text{нк}} = 900 \text{ } ^\circ\text{C}; \quad \frac{n}{n_0} = \exp(-1,063 \cdot d) \text{ для } T_{\text{нк}} = 970 \text{ } ^\circ\text{C}; \quad \frac{n}{n_0} = \exp(-1,61 \cdot d)$$

для $T_{\text{нк}} = 1050 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Из рис. 1 видно, что с увеличением $T_{\text{нк}}$ твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ относительное изменение концентрации компонентов $\frac{n}{n_0}$ по высоте увеличивается, что объясняется увеличением размера кластера и скорости коагуляции компонентов. Это отличие явно наблюдается при большом размере между подложками (d), особенно на поверхности верхних подложек.

Кластерообразование компонентов в растворе, зависимо от его размера и от концентрации, отрицательно влияет на кристаллическую совершенность выращиваемого эпитаксиального слоя при выращивании полупроводникового $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ твердого раствора из жидкой фазы.

Для определения средней концентрации кремниевых (эпитаксиальные слои является варизонными, рост начался с Si из раствора-расплава на подложке Si<111>) нанокластеров в растворе-расплаве, при $T_{\text{нк}}$ используем уравнение Гельмгольца – Смолуховского для быстрой коагуляции:

$$\bar{v} = \frac{\bar{v}_0}{1 + \frac{4kT\bar{v}_0 t}{3\eta}}$$

где $\bar{v}_0 = \frac{3\Delta h}{8\pi r_{\text{Si}}^3 d}$ – начальная средняя концентрация кластеров, \bar{v} – средняя концентрация кластеров между подложками в момент времени, \bar{v}_0 – исходная средняя концентрация кластеров, Δh – разница толщины пленок выращенных на верхнюю и нижнюю подложки, d – расстояние между подложками, r_{Si} – радиус кластера кремния.

Температурная вязкость оловянного раствора-расплава выражается следующей формулой [4]:

$$\eta = 0,3642 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{826,5}{T}\right), \text{ где } T = T_0 - \beta t \text{ – текущая температура раствора-расплава, } \beta \text{ – скорость охлаждения, } T_{\text{нк}} \text{ – температура начала кристаллизации.}$$

Определена средняя концентрация кремниевых кластеров в оловянном растворе-расплаве при следующих $T_{\text{нк}}$ (рис. 2):

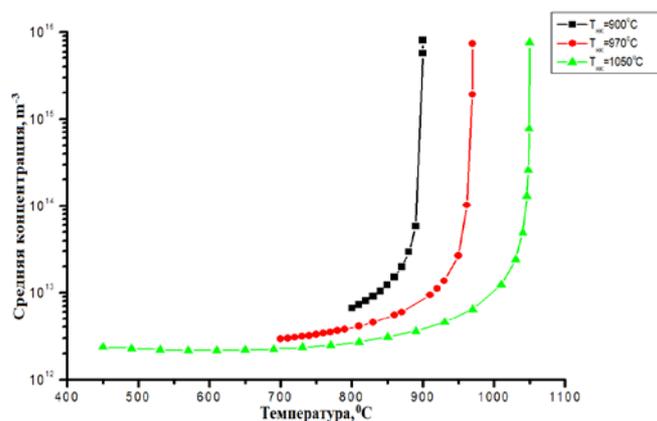


Рисунок 2 – Зависимость средней концентрации кремниевых кластеров в оловянном растворе-расплаве при разных $T_{\text{нк}}$

а) $T_{\text{нк}} = 900 \text{ } ^\circ\text{C}$ $\bar{v}_0 = 2,8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, б) $T_{\text{нк}} = 970 \text{ } ^\circ\text{C}$ $\bar{v}_0 = 2,66 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, в) $T_{\text{нк}} = 1050 \text{ } ^\circ\text{C}$ $\bar{v}_0 = 2,32 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$

Теоретические, экспериментальные исследования кристаллообразования при выращивании варизонных твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ из ограниченного оловянного, галлиевого раствора-расплава на кремниевые (отно-

нительно дешевые) подложки и получение кристаллически совершенных эпитаксиальных слоёв с наименьшими плотностями дислокации является перспективным. Потому что эти варизонные пленки $Si_{1-x}Ge_x$ можно использовать в качестве буферного слоя для сглаживания несоответствий решеток подложки и пленки при получении гетероструктур $Si-Si_{1-x}Ge_x-(Ge_2)_{1-x}(ZnSe)_x$, $(Ge_2)_{1-x}(ZnSe)_x$, $Si-Si_{1-x}Ge_x-(Ge_2)_{1-x}(SnP)_x$, $Si-Si_{1-x}Ge_x-(Ge_2)_{1-x}(GaAs)_x$, $Si-Si_{1-x}Ge_x-(GaAs)_{1-x}(ZnSe)_x$, а также как полупроводниковый материал для изготовления фотоэлектрических приборов.

Список литературы

1. T. Tsukamoto, Y. Aoyagi, Sh. Nozaki, N. Hirose, A. Kasamatsu, T. Matsui, Y. Suda. Increasing the critical thickness of Si-Ge layers on Si substrates using sputter epitaxy method. Journal of Crystal Growth. Vol., 2022, 126900. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2022.126900>
2. Obtaining Si-Si_{1-x}Ge_x-(Si_{1-x}Ge_x)_{1-z}(Al_{1-y}Ga_yAs)_z-Si_{1-x}Ge_x-(Si_{1-x}Ge_x)_{1-z}(Al_{1-y}Ga_yAs)_z Structures from a Tin Solution-Melt in a Single Technological Cycle / A. S. Saidov [et al.] // Acta Physica Polonica, A. – 2022. – Vol. 142. – №. 2.
3. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – М. : Высшая школа, 2004.
4. Согласование динамической и кинематической вязкости и плотности олова на основе кластерно-ассоциатной модели / А. М. Турдукожаева [и др.] // Новости науки Казахстана. Вып. 4 (118). – 2013. – С. 80–86.

Single-crystal films of Si_{1-x}Ge_x solid solution (0 < x < 1) were grown on Si <111> substrates from a tin solution-melt at a temperature in the range of the onset of crystallization T_{n.c.} = 800 °C ÷ 1050 °C by liquid-phase epitaxy. The single-crystallinity of the obtained films, as well as the dependence of the dislocation density at the substrate-film interface on the number and size of the formation of nanoclusters in the solution-melt during the growth of the Si_{1-x}Ge_x solid solution, have been studied by X-ray diffractometry.

Кошчанова Дурдона Эрматовна, преподаватель, Ургенчский государственный университет, Ургенч, Узбекистан, Хорезм, dona2525@mail.ru.

Научный руководитель – *Раззоков Алижон Шоназарович*, кандидат физико-математических наук, доцент, Ургенчский государственный университет, Ургенч, Узбекистан, Хорезм, razzokov.a@bk.ru.

УДК 05;06.3;12

Д. Э. КОШЧАНОВА, Р. М. ОТАЖОНОВА

ПРИМЕСНЫЕ ЦЕНТРЫ В ВАРИЗОННОМ ТВЁРДОМ РАСТВОРЕ $(Ge_2)_{1-x}(GaAs)_x$

Получены твердые растворы $(Ge_2)_{1-x}(GaAs)_x$ из свинцового и висмутового раствора-расплава при температуре начала кристаллизации соответственно, 860–760 °C (Pb), 650–600 °C (Bi). Скорость охлаждения раствора-расплава составляла 1–1.5 К/минут и зазор между подложками была в интервале 0.5–1.5 мм. В качестве подложек использовали монокристаллические подложки GaAs с ориентацией (100), с n-типом проводимости, с отклонением от плоскости, не превышающим 15'–30'. Определены концентрация носителей заряда, концентрация акцепторных центров.

В настоящее время на основе элементарных, бинарных полупроводников получить твердые растворы обладающие специфический фотоэлектрических, электрофизических свойств с расширенными физическими возможностями является актуальной задачей в области роста кристаллов. Технологически управляя химическим составом твердого раствора, можно выращивать кристаллические совершенные непрерывные эпитаксиальные слои и получить гетероструктуры, сглаживая разницы параметров кристаллической решетки и коэффициент термического расширения между пленкой и подложкой [1; 2]. Полученные варизонные твердые растворы охватывает относительно широкую область fotocувствительности падающих квантов, чем однородных полупроводников. Поэтому нами была поставлена задача выбрать более подходящие пары типов полупроводников образующих функционального материала с близкими физическими параметрами. С этой точки зрения Ge и GaAs являются перспективным материалом [3; 4]. Используя литературные данные и проводя экспериментальные измерения по растворимости Ge, GaAs в растворителях Pb, Bi, определены интервал температуры роста твердого раствора и состав раствора-расплава [5]. А также очень важно исследование электрофизических свойств варизонных твердых растворов в зависимости от их химического состава.

Из свинцового, висмутового раствора-расплава выращены твердые растворы $(Ge_2)_{1-x}(GaAs)_x$ при температуре начала кристаллизации соответственно 860–760 °C (Pb), 650–600 °C (Bi) и скорости охлаждения раствора-расплава 1–1.5 К/мин. Зазор между подложками составлял при этом 0.5–1.5 мм. В качестве подложек использовали монокристаллические подложки GaAs с ориентацией (100), с n-типом проводимости, с отклонением от плоскости, не превышающим 15'–30'.

Состав и структура полученных твердых растворов изучены с помощью XRD метода и сканирующего электронного микроскопа (SEM), которые показали монокристалличность пленок и наличие в составе Ge, Ga, As компонентов.

В варизонной пленке определить участвующие токоносители, связанные с примесными и другими центрами в кристаллической решетке, достаточно сложно, чем элементарных полупроводниковых материалов. Поэтому в этой работе нами была предложен новый подход определения концентрации основных носителей заряда и примесных центров в твердом растворе $(Ge_2)_{1-x}(GaAs)_x$, учитывая переменные параметры твердого раствора зависимо от состава. На рисунке 1 приведена зонная диаграмма $n(Ge_2)_{1-x}(GaAs)_x$ структур.

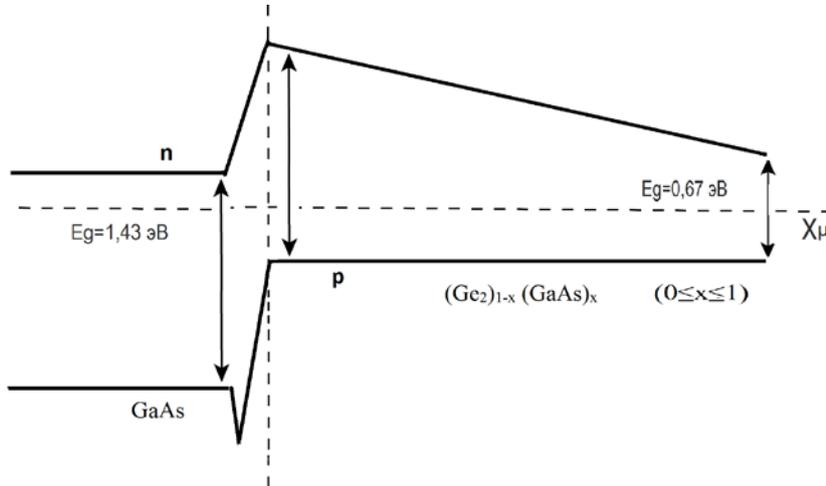


Рисунок 1 – Зонная диаграмма $GaAs - (Ge_2)_{1-x}(GaAs)_x$ структур

Экспериментально определены концентрация и подвижность носителей заряда в твердом растворе:

$$(Ge_2)_{1-x}(GaAs)_x ; n_p = 1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3} \quad \mu = \frac{80 \text{ см}^2}{B \cdot c} \quad (T = 300 \text{ K}).$$

Согласно статистической теории примесных уровней в полупроводниках, вероятность занятия данного уровня носителем заряда мы можем определить полное число акцепторных центров (n_3) в единицы объема с вакансиями для электронов при $T > 0 \text{ K}$:

$$n_3 = \frac{n_p^2}{2g_p \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot m_p \cdot k \cdot T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{\Delta E_A}{kT}} = \frac{n_p^2 \cdot e^{\frac{\Delta E_A}{kT}} \cdot h^3}{2 \cdot g_p \left(2 \cdot \pi \cdot m_p \cdot k \cdot T \right)^{\frac{3}{2}}}, \quad (1)$$

где n_p – концентрация дырок, g_p – статистический вес, m_p – эффективная масса дырок, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, ΔE_A – энергия активизация акцепторных примесей, h – постоянная Планка.

Полное число акцепторных центров в единице объема описывается выражением:

$$n = n_- + n_3 = n_p + n_3, \quad (2)$$

где n_p – концентрация дырок и примесных акцепторных центров в объеме заполненных с электронами, $n_{зан}$ – полное число вакантных акцепторных центров в единице объема при $T > 0 \text{ K}$.

Энергия активации акцепторного уровня твердого раствора $(Ge_2)_{1-x}(GaAs)_x$ определена с помощью выражения:

$$\Delta E_A = \frac{m_p \cdot e^4}{2\hbar^2 \cdot \varepsilon^2}, \quad (3)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость решетки.

Таким образом, определены концентрация носителей заряда, общая концентрация акцепторных центров, концентрация акцепторных центров, участвующих в токопрохождении при $T = 300 \text{ K}$, возможные участвующие дырки примесного уровня при $T > 300 \text{ K}$ варизонного твердого раствора: $(Ge_2)_{1-x}(GaAs)_x$, $n_p = 1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$,

$$n_p = 2,187 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}, n_3 = 6,87 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}.$$

Тогда значения коэффициента дырок, участвующих в токопрохождении, из всего акцепторного центра и коэффициент акцепторных центров (n_3) вакансиями для электронов соответственно будет:

$$K_p = \frac{n_p}{n} = \frac{1,5 \times 10^{18}}{2,187 \times 10^{18}} = 0,686; K_3 = \frac{n_3}{n} = \frac{0,685 \times 10^{18}}{2,187 \times 10^{18}} = 0,314. \quad (4)$$

В данной работе показана возможность получения кристаллически совершенных варизонных эпитаксиальных слоев $(Ge_2)_{1-x}(GaAs)_x$ путём сглаживания разниц параметров решетки и коэффициент термического расширения подложки-пленки (варьированием химического состава пленки). Представлена электрофизические свойства пленки и зонная диаграмма $GaAs - (Ge_2)_{1-x}(GaAs)_x$ структур. Твердый раствор $(Ge_2)_{1-x}(GaAs)_x$ является перспективным полупроводниковым материалом в приборостроении, в области ИК спектра.

Список литературы

1. Rodríguez, A. G. Long-range order–disorder transition in $(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$ grown on GaAs(001) and GaAs(111) / A. G. Rodríguez, H. Navarro-Contreras, M. A. Vidal // *Microelectronics Journal*. – 2000. – Vol. 31, Iss. 6. – P. 439–441. – doi.org/10.1016/S0026-2692(00)00008-2.
2. Saidov, A. S. Growth and Morphological Study of Graded-Gap Si–Si_{1-x}Ge_x–GaAs Structures / A. S. Saidov, A. S. Razzokov // *Crystallography Reports*. – 2022. – Vol. 67, №. 2. – С. 301–305.
3. C. Gunder, F. Maia de Oliveira, E. Wangila, H. Stanchu, M. Zamani-Alavijeh, S. Ojo, S. Acharya, A. Said, C. Li, Y. I. Mazur, S. Yu, G. J. Salamo. The growth of Ge and direct bandgap $Ge_{1-x}Sn_x$ on GaAs (001) by molecular beam epitaxy RSC Advances. Vol. 14, Iss. 2, 2024, P. 1250–1257. – doi.org/10.1039/d3ra06774b
4. B. Salazar-Hernández, M. A. Vidal, M. E. Constantino, H. Navarro-Contreras, R. Asomoza, A. Merkulov. Structural study of metastable $(GaAs)_{1-x}(Ge_2)_x$ thin films grown by RF magnetron sputtering. *Journal of Crystal Growth*. Vol. 197, Iss.4, 1999, P. 783–788. – doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00958-0.
5. Andreev, V. M. Liquid epitaxy in technology semiconductor devices / V. M. Andreev, L. M. Dolginov, D. N. Tretyakov. – М. : Mod. radio, 1975.

Solid solutions $(Ge_2)_{1-x}(GaAs)_x$ were obtained from lead and bismuth melt solutions at the temperature of the beginning of crystallization, respectively, 860–760 °C (Pb), 650–600 °C (Bi). The cooling rate of the melt solution was 1–1.5/min and the gap between the substrates was in the range of 0.5–1.5 mm. Single-crystal GaAs substrates with orientation (100), with n-type conductivity, with a deviation from the plane not exceeding 15'–30' were used as substrates. The concentration of charge carriers and the concentration of acceptor centers are determined.

Кошчанова Дурдона Эрматовна, преподаватель, Ургенчский государственный университет, Ургенч, Узбекистан, Хорезм, dona2525@mail.ru.

Отажонова Розика Максудбек қизи, студент, Ургенчский государственный университет, Ургенч, Узбекистан, Хорезм, rozika.otajonova@mail.ru.

Научный руководитель – *Раззоков Алижон Шоназарович*, кандидат физико-математических наук, доцент, Ургенчский государственный университет, Ургенч, Узбекистан, Хорезм, razzokov.a@bk.ru.

УДК 543.42.062

Н. Н. КУРЬЯН, М. В. БЕРНАЦКИЙ, С. Н. АНУЧИН ИЗУЧЕНИЕ МИКРОТВЁРДОСТИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

Проведено исследование микротвёрдости поверхности цветных металлов после воздействия расфокусированного лазерного излучения ($\lambda = 1064$ нм) длительностью 13 нс и энергией $85,34 \pm 0,54$ мДж. Установлено наличие незначительных участков оплавления. Показано, что наибольшей микротвёрдостью обладает образец Ni как до облучения (360,7 гс), так и после (477,5 гс). Микротвёрдость образца Al после облучения увеличилась в 1,2 раза. Наибольшее увеличение микротвёрдости наблюдается для образца Pb ($v \approx 2$ раза).

В последнее время большое внимание уделяется исследованиям механизмов лазерной абляции [1–5]. В работах Ю. В. Афанасьева и О. Н. Крохина [6] описаны механизмы и принципы взаимодействия лазерного излучения различной интенсивности с веществом. В дальнейшем В. Афанасьев с соавторами пытался изучить аспекты процесса абляции различных материалов с пико- и фемтосекундными лазерными импульсами [6–10].

При воздействии лазерного импульса на вещество, энергия излучения поглощается электронами в зоне абляции и вглубь материала (за счет процессов теплопроводности). Это происходит за счет электрон-фононного взаимодействия. В общем случае, механизмы поглощения лазерного излучения электронами делятся на линейные и нелинейные. Нелинейное поглощение наиболее часто обсуждается в литературе [7–10], поскольку нанофемто- и пикосекундные лазерные импульсы нагревают систему электронов до 10000 °С, сохраняя температуру кристаллической решетки вещества, равной комнатной. Следует отметить, что вопросы передачи энергии от электронов к решетке рассматриваются в нескольких публикациях [1; 9]. Процессы теплопроводности при воздействии фемтосекундных импульсов на металлы в неравновесных условиях рассмотрены в [8; 9]. Таким образом, при поглощении лазерного импульса поглощённая энергия становится источником тепла.

Несмотря на перспективность использования метода лазерной модификации поверхности, для улучшения свойств и характеристик материала, данное направление пока не получило должного развития. Недостаточно исследован вопрос о выборе наиболее эффективных параметров лазерного излучения. До сих пор не до конца исследованы механизмы и процессы формирования микро- и наноструктур на поверхности материалов, а также влияние создаваемых при умеренных интенсивностях лазерного излучения структур на свойства материала.

Исходя из вышеизложенного, целью работы являлось исследование воздействия лазерного излучения умеренной плотности мощности ($\sim 10^6$ Вт/см²) на цветные металлы и сплавы.

В качестве исследуемых образцов выбраны чистые металлы (Al, Ni, Pb). Данные образцы облучались лазерным излучением $\lambda = 1064$ нм. Диаметр пятна составлял ~ 4 мм, при фокусном расстоянии 10 см. Поверхность образцов облучалась одиночными лазерными импульсами с энергией $\sim 85,34 \pm 0,54$ мДж. Выбранный диапазон энергий облучения соответствовал режиму неразрушающего воздействия (без образования кратера).

Для измерения микротвердости покрытий, сформированных на металлах, использовался микротвердомер HWMMT-X7 [10]. Принцип действия прибора основан на изменении линейной величины диагонали отпечатка s , полученного от вдавливания алмазной пирамиды в исследуемый материал под определенной нагрузкой (50 гс). На рисунке 1 представлены микрофотографии образцов металлов (Al, Ni, Pb) в необлучённой зоне (а), зоне лазерного воздействия (б) при $\times 10$ кратном увеличении. Поскольку распределение интенсивности по сечению пятна фокусировки являлось неоднородным, микротвёрдость поверхности измерялась в пяти различных зонах: от центра пятна до его края. Данные измерений обрабатывались статистически.

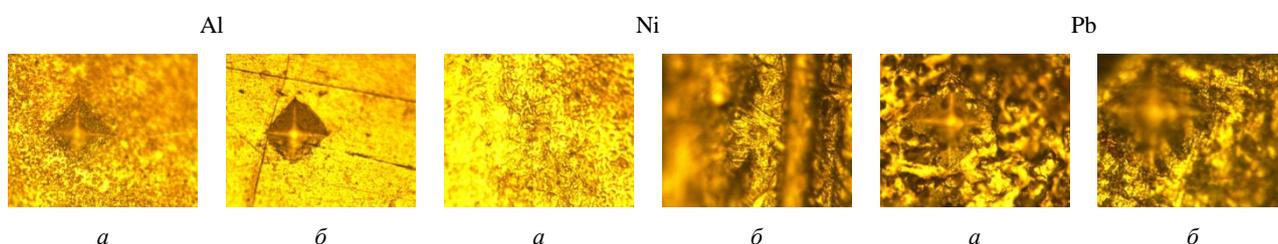


Рисунок 1 – Микрофотографии образцов металлов (Al, Ni, Pb) в необлучённой зоне (а) и зоне лазерного воздействия (б) при 10-кратном увеличении

В результате анализа микрофотографий (рисунок 1) было установлено, что при модификации поверхности образцов лазерным излучением имеются незначительные участки оплавления. Средние значения микротвёрдости исследуемых образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Микротвёрдость исследуемых образцов

| Исследуемые образцы | Al | | Ni | | Pb | |
|---------------------|--------|--------|----------|----------|--------|-------|
| | до | после | до | после | до | после |
| H, гс | 32,309 | 27,082 | 360,7434 | 477,5252 | 9,87 | 18,16 |
| ΔH , % | 7,471 | 14,806 | 14,817 | 10,256 | 12,670 | 7,040 |

Как видно из таблицы, наибольшей микротвёрдостью обладает образец Ni, как до облучения, так и после. После абляции микротвёрдость данного образца увеличивается в 1,3 раза. Микротвёрдость образца Al, после облучения, увеличилась в 1,2 раза. Наибольшее увеличение микротвёрдости было получено для образца Pb (~ 2 раза).

7. Kanavin, A. P. Heat transport in metals irradiated by ultrashort laser pulses / A. P. Kanavin, I. V. Smetanin, V. A. Isakov, Yu. V. Afanasiev, B. N. Chichkov, B. Wellegehausen, S. Nolte, C. Momma, & A. Tünnermann // Phys. Rev. B. – 1998. – Vol. 57. – P. 14698.

8. Afanasiev, Yu. V. Hydrodynamic model for UV laser ablation of polymers / Yu. V. Afanasiev, V. A. Isakov, I. N. Zvestovskaya, B. N. Richkov, F. von Alvensleben, H. Welling // Laser and Particle Beams. – 1999. – Vol. 17, № 4. – P. 585–590.

9. Gamaly, E. G. Ablation of solids by femtosecond lasers: Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics / E. G. Gamaly, A. V. Rode, B. Luther-Davies, V. T. Tikhonchuk // Phys. Plasmas. – 20002. – Vol. 9, № 3. – P. 949–957.

10. Овчинников, Е. В. Тонкие пленки фторосодержащих олигомеров: основы синтеза, свойства и применение / Е. В. Овчинников, В. А. Струк, В. А. Губанов. – Гродно : ГГАУ, 2007. – 326 с.

A study was carried out of the microhardness of the surface of non-ferrous metals after exposure to defocused laser radiation ($\lambda = 1064$ nm) with a duration of 13 ns and an energy of 85.34 ± 0.54 mJ. The presence of minor areas of melting was established. It has been shown that the Ni sample has the highest microhardness, both before irradiation (360.7 g) and after (477.5 g). The microhardness of the Al sample, after irradiation, increased by 1.2 times. The largest increase in microhardness is observed for the Pb sample (≈ 2 times).

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.

Бернацкий Максим Викторович, студент 4-го курса специальности «Физика (научно-педагогическая деятельность)», физико-технического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, Bernackij_MV_20@student.grsu.by.

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

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

УДК 537.323+666.654

Р. С. ЛАТЫПОВ

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФАЗОВО-НЕОДНОРОДНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННОЙ ДВУХСТАДИЙНЫМ СПЕКАНИЕМ

Твердофазным методом в сочетании с методикой двухстадийного спекания синтезирована фазово-неоднородная керамика на основе слоистого кобальтита кальция с различным соотношением кальция и кобальта. Установлено влияние катионного состава керамики на ее электротранспортные и термоэлектрические свойства. Наибольшее значение фактора мощности (P) демонстрирует керамика состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ – 0,235 мВт/(м·К²) при температуре 1000 К, что в 2,32 раза превышает фактор мощности термоэлектрической керамики, полученной традиционным твердофазным методом.

Перспективной основой для разработки материалов p -ветвей высокотемпературных термоэлектрогенераторов является слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, характеризующийся высокими значениями электропроводности и коэффициента термо-ЭДС, низкой теплопроводностью, а также устойчивостью на воздухе при повышенных температурах [1]. Термоэлектрические характеристики керамики на его основе недостаточно велики для практического применения, однако могут быть улучшены путем допирования или модифицирования $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ [2–4], а также применения специальных методов и методик спекания керамики [5]. Перспективным способом улучшения функциональных (термоэлектрических) характеристик керамики на основе слоистого кобальтита кальция является направленноесоздание в ней фазовой неоднородности. Это может быть достигнуто как введением в шихтувторой фазы [6; 7], так и самодопированием керамики [8] путем выведения состава исходной шихты за пределы области гомогенности соединения [9; 10].

В данной работе исследовано влияние на термоэлектрические характеристики керамики на основе слоистого кобальтита кальция создание в ней фазовой неоднородности путем варьирования катионного состава.

Исходный кобальтит кальция получали из карбоната кальция CaCO_3 (ч.д.а) и оксида кобальта Co_3O_4 (ч.) по стандартной керамической технологии [4]. Порошки исходных веществ смешивали в заданных стехиометрических соотношениях, прессовали и отжигали на воздухе 12 ч при 1173 К. Затем образцы измельчали, подвергали повторному помолу и прессовали в бруски и спекали 11 ч при 1473 К. При температуре выше 1199 К происходит процесс, описываемый уравнением (1)[9]:



При температуре 1222 К имеет место процесс (2)[10]:



Получаемая при таких условиях керамика является многофазной и низкопроводящей, что обуславливает низкие значения ее функциональных свойств. Ввиду этого керамику дополнительно отжигали на воздухе 8 ч при 973 К, а затем 64 ч – при 1173 К для восстановления ожидаемого фазового состава. Также для сравнения характеристик были получены образцы по классической твердофазной методике [4].

Для измерения электросопротивления из брусков вырезали параллелепипеды, на торцы которых наносились Ag-электроды путём вжигания серебряной пасты при 1073 К. Электросопротивление (ρ) измеряли 4-х контактным методом в направлении, перпендикулярном оси прессования. Коэффициент термо-ЭДС (S) керамики определяли относительно серебра на воздухе в интервале температур 300–1000 К. Значения фактора мощности (P) рассчитывали по уравнению (3):

$$P = S^2\sigma, \quad (3)$$

где σ – удельная электропроводность, $\sigma = 1/\rho$.

По формуле (4) рассчитывали подвижность носителей заряда:

$$\mu = 331 \cdot \left[\frac{\exp\left[\frac{|S|}{k_B/e} - 2\right]}{1 + \exp\left[-5\left(\frac{|S|}{k_B/e} - 1\right)\right]} + \frac{\frac{3}{\pi^2} \frac{|S|}{k_B/e}}{1 + \exp\left[5\left(\frac{|S|}{k_B/e} - 1\right)\right]} \right] \quad (4)$$

где k_B – постоянная Больцмана, e – заряд электрона.

По формуле (5) рассчитывали концентрацию носителей заряда:

$$p = \frac{\sigma}{\mu e}. \quad (5)$$

Для образца $\text{Ca}_{2,6}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, до 450 К наблюдался металлический тип проводимости, а после 450 К – полупроводниковый. Уменьшение удельного электросопротивления в интервале температур 350–1000 К составило 1,72 и 1,46 раза для образца, полученного традиционным твердофазным методом, и $\text{Ca}_{2,6}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ соответственно. Для образцов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,6}\text{O}_{9+\delta}$ до 680 К наблюдался полупроводниковый характер изменения проводимости с ростом температуры, а после 680 К – металлический. В данном случае заметного изменения в значениях удельного сопротивления не наблюдалось. Минимальное значение удельного сопротивления при температуре 1000 К составляло 144,5 мкОм·м и отвечало образцу $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, что в 2,7 раза меньше, чем для образца, полученного по традиционной твердофазной методике.

Температурные зависимости коэффициента термо-ЭДС являлись линейными и для всех образцов значения коэффициента термо-ЭДС были положительны (рисунок 1б). Это свидетельствует о том, что основными носителями заряда в образцах являлись «дырки». Максимальное значение коэффициента термо-ЭДС составило 200 мкВ/К и отвечало образцу, полученному по традиционной твердофазной методике.

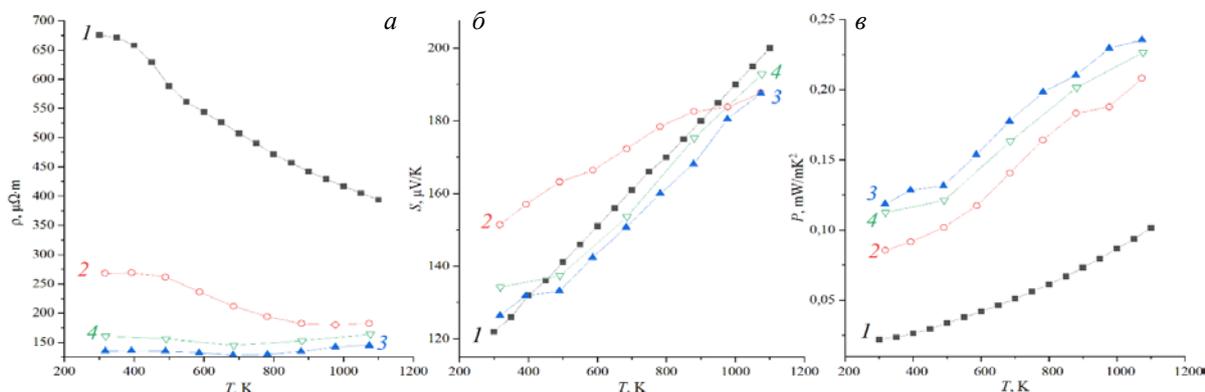


Рисунок 1 – Температурные зависимости удельного электросопротивления (а), коэффициента термо-ЭДС (б) и фактора мощности (в), образцов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ традиц. (1), $\text{Ca}_{2,6}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (2), $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (3), $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,6}\text{O}_{9+\delta}$ (4)

Из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ определяли энергию активации проводимости (рисунок 2а). В низкотемпературной области ($T < 500$ К) значения энергии активации E_A составляли 0,049 и 0,033 – 0,036 для образца, полученного по традиционной методике, и образцов, полученных по методике двухстадийного спекания, соответственно, а в высокотемпературной ($T > 500$ К) энергии активации составляли 0,103, 0,092, 0,055 и 0,057 эВ для образца, полученного по традиционной методике, $\text{Ca}_{2,6}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,6}\text{O}_{9+\delta}$ соответственно.

Из линейных участков зависимостей $\ln p = f(1/T)$ определяли энергию возбуждения носителей заряда (рисунок 2б). Так, энергии возбуждения носителей заряда составили 0,037, 0,064, 0,045, 0,044 эВ для образца, полученного по традиционной методике, $\text{Ca}_{2,6}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,6}\text{O}_{9+\delta}$ соответственно.

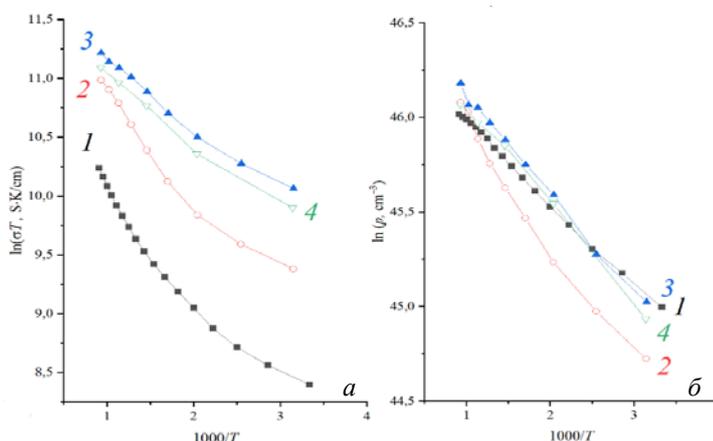


Рисунок 2 – Зависимости $\ln(\sigma T)$ (а) и $\ln p$ (б) от обратной температуры образцов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ традиц. (1), $\text{Ca}_{2,6}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (2), $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (3), $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,6}\text{O}_{9+\delta}$ (4)

На рисунке 3 представлены температурные зависимости подвижности (а) и концентрации (б) носителей заряда. Общей тенденцией для образцов, полученных по двухстадийной методике спекания, является уменьшение подвижности с ростом температуры, в то время как для образца, полученного по традиционной твердофазной методике, подвижность практически не менялась. Также из этих зависимостей видно, что полученные по двухстадийной методике образцы характеризуются более подвижными носителями заряда.

Из рисунка 3б можно увидеть, что применение двухстадийной методики спекания и варьирования катионной стехиометрии позволяет несколько изменить концентрацию носителей заряда. Наибольшей концентрацией характеризуется образец $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

В результате проведённой работы удалось получить материалы, характеризующиеся повышенными значениями электропроводности и фактора мощности, что согласно расчёт связано с увеличением подвижности носителей заряда.

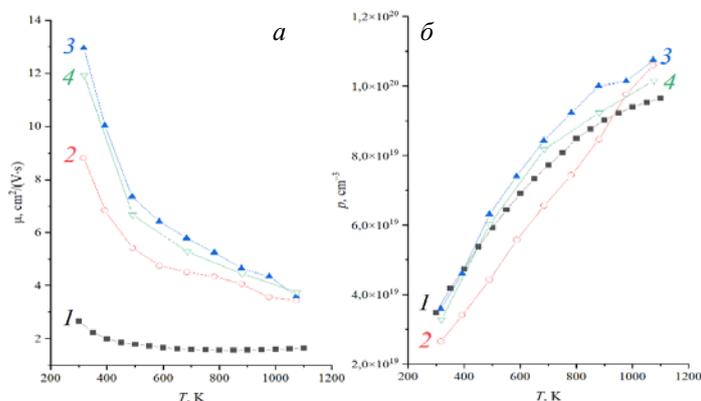


Рисунок 3 – Температурные зависимости подвижности μ (а) и концентрации p (б) носителей заряда образцов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ традиц. (1), $\text{Ca}_{2,6}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (2), $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (3), $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,6}\text{O}_{9+\delta}$ (4)

Список литературы

1. Oxide Thermoelectrics / K. Koumoto [et al.] // Research Signpost. – 2002. – 255 p.
2. Two-step processing of thermoelectric $(\text{Ca}_{0.9}\text{Ag}_{0.1})_3\text{Co}_4\text{O}_9$ /nano-sized Ag composites with high ZT / Z. Shi [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2019. – Vol. 39, № 10. – P. 3088–3093.
3. Redox-Promoted Tailoring of the High-Temperature Electrical Performance in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Thermoelectric Materials by Metallic Cobalt Addition / G. Constantinescu [et al.] // Materials. – 2020. – Vol. 13, № 5. – P. 1060.
4. Влияние добавки меди на термоэлектрические свойства слоистого кобальтита кальция, полученного горячим прессованием / А. И. Клындюк [и др.] // Неорганические материалы. – 2020. – Т. 56, № 11. – С. 1263–1270.
5. Synthesis of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics by polymerized complex and hydrothermal hot-pressing processes and the investigation of its thermoelectric properties / S. Katsuyama [et al.] // J. Mater. Sci. – 2008. – Vol. 43, № 10. – P. 3553–3559.
6. Thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Co}_3\text{O}_4$ composites / F. Delorme [et al.] // Ceram. Int. – 2015. – Vol. 41, № 8. – P. 10038–10043.
7. The effect of ZrO_2 dispersion on the thermoelectric power factor of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ / R. K. Gupta [et al.] // Physica B. – 2016. – Vol. 483. – P. 48–53.
8. Nonstoichiometry and Transport Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0-0.4$) / X.-D. Zhou [et al.] // Electrochem. Solid-State Lett. – 2009. – Vol. 12, № 2. – P. F1–F3.
9. Woermann E., Muan A. Phase Equilibria in the system CaO–cobalt oxide in air / E. Woermann, A. Muan // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1970. – Vol. 32. – P. 1455–1459.
10. Phase equilibria in Ca–Co–O system / D. Sedmidubsky [et al.] // J. Solid State Chem. – 2012. – Vol. 194. – P. 199–205.

Using a solid-phase method in combination with a two-stage sintering technique, phase-inhomogeneous ceramics based on the layered calcium cobaltite with different ratio of calcium and cobalt was synthesized. The influence of the cationic composition of ceramics on its electrical transport and thermoelectric properties has been established. The highest value of the power factor (P) is demonstrated by ceramics with the composition $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} - 0.235 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ at a temperature of 1000 K, which is 2.32 times higher than the power factor of thermoelectric ceramics obtained by the traditional solid-phase method.

Латыпов Роман Салаватович, магистрант, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь, latypov@belstu.by.

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 669.295

А. И. МАКАЕВА, А. С. БЕЛЯЕВА

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ АЗОТИРОВАНИЮ

В работе проведено исследование трибологических свойств и профилометрии титановых сплавов Ti-6,5Al-2Mo. Сплавы были подвергнуты ионно-плазменному азотированию при различных временных промежутках от 2 до 8 часов при температуре 550 °С в газовой смеси химически чистого азота. В процессе азотирования напряжение смещения, подаваемое на образец, плавно снижалось от –600 В до –500 В. В ходе исследования были проведены измерения твердости для всех образцов с использованием алмазной пирамиды Виккерса. Также были определены трибологические характеристики, такие как коэффициент трения и составлены профилограммы треков износа. Были сделаны изображения поверхности и треков износа. Было обнаружено, что при увеличении времени азотирования появляется нитрид титана, что качественно влияет на механические свойства поверхностных слоев технически важных титановых сплавов, используемых в аэрокосмической промышленности.

Объектом исследования в данной работе являются образцы сплава титана Ti-6,5Al-2Mo. Ионно-плазменное азотирование проводилось при напряжении –600 В с плавным понижением до –500 В при температуре 550 °С в газовой смеси химически чистого азота. Время азотирования для образцов С-2, С-5, С-9 составляет 2, 4, 8 часов соответственно. В ходе исследования были проведены измерения твердости (использовалась алмазная пирамида Виккерса) для всех образцов, трибологические характеристики, такие как коэффициент трения, профилограммы треков износа, сделаны изображения поверхности и треков износа.

Особенности структурно-фазового состояния поверхностных слоев титановых сплавов, в результате азотирования обеспечивают существенную модификацию их физико-механических свойств. Метод газового азотирования обладает рядом недостатков (большая длительность обработки, образование пористых и неравномерных слоев для азотированного Ti) [1]. В настоящее время наиболее эффективно устраняющим данные недостатки методом является ионно-плазменное азотирование, который позволяет улучшать износостойкость и поверхностные характеристики материала без изменения его внутренних свойств [2].

Используемый в данной работе метод ионно-плазменного азотирования позволяет улучшать износостойкость и поверхностные характеристики материала с большой скоростью насыщения, получать контролируемую структуру поверхностного слоя при сохранении механических свойств основы материала [2].

Трибологические испытания проводились на приборе УИПТ при возвратно-поступательном движении индентора при нагрузке на индентор 50 г, образец движется со скоростью 4 мм/с при режиме сухого трения. Индентор выполнен из твердого сплава ВК-8.

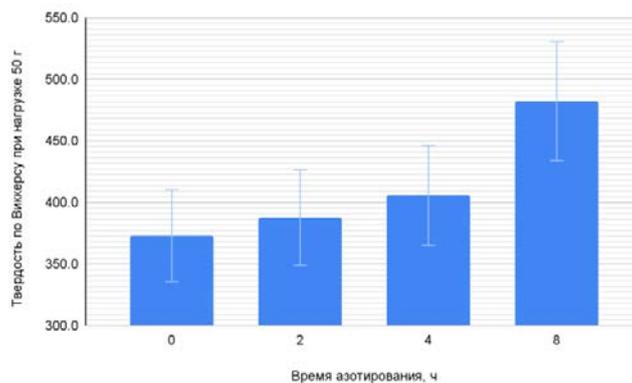


Рисунок 1 – Твёрдость поверхностных слоёв при временах азотирования 0, 2, 4, 8 ч

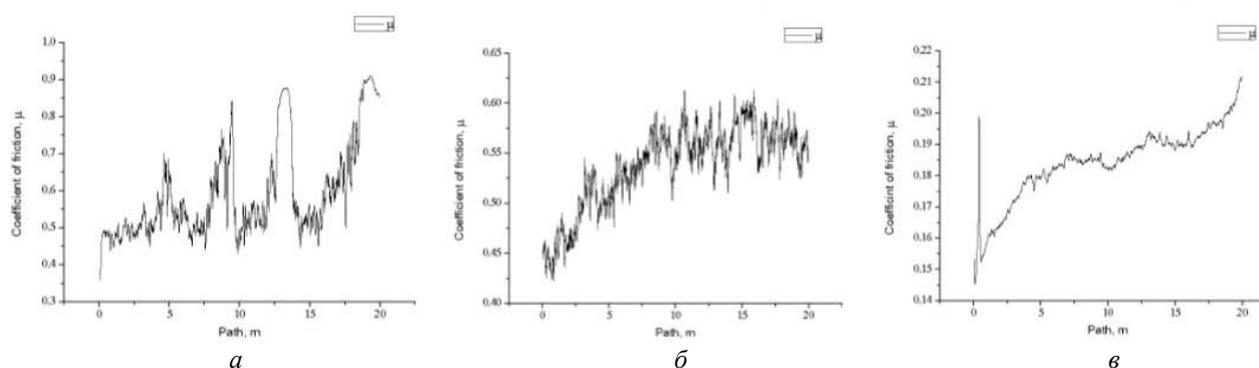


Рисунок 2 – Графики зависимости коэффициента трения от пути для азотированных образцов С-2 (а), С-5 (б), С-9 (в)

Характер изменения коэффициента трения при наибольшем времени азотирования градуально уменьшается относительно остальных графиков, следовательно, можно сделать вывод об уменьшении шероховатости поверхностного слоя материала.

В профилограмме для образцов С-2, С-5 коэффициент отношения площадей треков износа составляет 0,9. При времени азотирования 8 часов в профилограмме не наблюдается трек, что свидетельствует о высокой износостойкости образца.

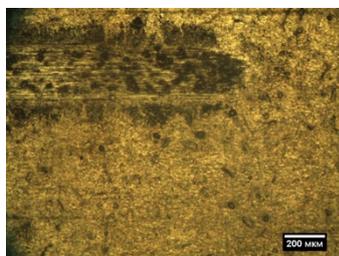


Рисунок 3 – Образец С-2, увеличение $\times 100$

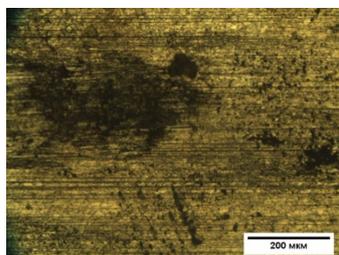


Рисунок 4 – Образец С-5, увеличение $\times 200$

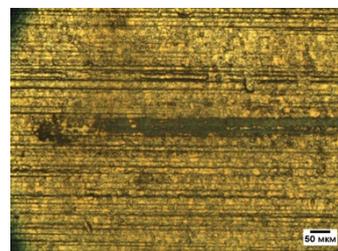


Рисунок 5 – Образец С-9, увеличение $\times 200$

Исходя из того что ширина треков уменьшается при увеличении времени азотирования можно сделать вывод об уменьшении степени износа.

Таким образом, при времени азотирования 8 часов наблюдается увеличение твердости сплава титана в 1.3 %, значительное уменьшение коэффициента трения. Также заметно изменяется степень износа при профилировании в зависимости от времени воздействия на материал.

Список литературы

1. Lei, M. K. Wear and corrosion properties of plasma-based low-energy nitrogen ion implanted titanium / M. K. Lei, Y. X. Ou, K. S. Wang, L. Chen // *Surface & Coatings Technology*. – 2011. – Vol. 205. – P.4602–4607.
2. Balasubramanian, K. Surface properties of Ti-6Al-4V alloy treated by plasma ion nitriding process / K. Balasubramanian, S. R. Bragadeesvaran, S. Ajay Adarsh, M. Baranitharan, K. Gokulakrishnan // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – Vol. 45, part 2. – P. 957–961.
3. Qayyum, A. Spectroscopic evaluation of nitrogen glow discharge for the surface nitriding of Ti-6Al-4V alloy / A. Qayyum, Mubashair Imran, Majid Khan, S. Ahmad, Attaullah Shah // *Surfaces and Interfaces*. – 2024. – Vol. 44, 103806.
4. Tarnowska, M. Shaping the structure and properties of titanium and Ti6Al7Nb titanium alloy in low-temperature plasma nitriding processes / M. Tarnowska, T. Borowska, S. Skrzypek, K. Kulikowska, T. Wierzchońa // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 864, 158896.
5. Afsaneh Edrisy. Plasma Nitriding of Titanium Alloys Plasma Science and Technology / Afsaneh Edrisy and Khorameh Farokhzadeh // *Progress in Physical States and Chemical Reactions*. – 2016. – Chapter 3.
6. Abd El-Rahmana, A. M. Mechanical and ellipsometry measurements of thin TiN layer prepared by PIII // A. M. Abd El-Rahmana, M. Raaif, S. H. Mohameda, A. Kolitsch // *Materials Chemistry and Physics*. – 2012. – Vol. 132. – P. 91–95.
7. Taktaka, S. Diffusion kinetics of explosively treated and plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy / S. Taktaka, H. Akbulutb // *Vacuum*. – 2004. – Vol. 75. – P. 247–259.
8. Koval, N. N. Structure, Phase Composition, and Properties of the Titanium Surface Modified by Electron-Ion-Plasma Methods // N. N. Koval, Yu. F. Ivanova, Yu. Kh. Akhmadeeva, I. V. Lopatina, E. A. Petrikovaa, O. V. Krysinaa, and V. V. Shugurova // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2016. – Vol. 10, № 5. – P. 1092–1095.
9. Koval, N. N. Low-energy high-current plasma immersion implantation of nitrogen ions in plasma of non-self-sustained arc discharge with thermionic and hollow cathodes / N. N. Koval, A. I. Ryabchikov, D. O. Sivin, I. V. Lopatin, O. V. Krysina, Yu. H. Akhmadeev, D. Yu. Ignatov // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – Vol. 340. – P. 152–158.
10. Vlčak, P. The effect of nitrogen saturation on the corrosion behaviour of Ti-35Nb-7Zr-5Ta beta titanium alloy nitrided by ion implantation / P. Vlčak, J. Fojt, Z. Weiss, J. Kopeček, V. Perina // *Surf Coat Technol*. – 2019;358:144-52.
11. Silva, L. L. G. da. Corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy treated by plasma immersion ion implantation process / L. L. G. da Silva, M. Ueda, M. M. Silva, E. N. Codaro // *Surface & Coatings Technology*. – 2007. – Vol. 201. – P. 8136–8139.
12. Arzamasov, B. N. Ion Chemical-Thermal Treatment of Alloys / B. N. Arzamasov, A. G. Bratuhin, U. S. Eliseev, T. A. Panaioti. – Moscow : Bauman Moscow State Technical University Publ., 1999. – 400 p.
13. Drobov A. N. Some problems of titanium alloys nitriding for medical and aviation applications. *Sovremennye metody i tekhnologii sozdaniya i obrabotki materialov: sb. nauch. kn. 2* [Modern Methods and Technologies of Creation and Processing of Materials: Collection of Scientific Papers. Book 2]. – Minsk : Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, 2016. – P. 98–104.

In this work, a study of tribological properties and profilometry of titanium alloys Ti-6.5Al-2Mo has been carried out. The alloys were subjected to ion-plasma nitriding at different time intervals from 2 to 8 hours at 550 °C in a gas mixture of chemically pure nitrogen. During the nitriding process, the bias voltage applied to the sample was smoothly decreased from –600 V to –500 V. During the study, hardness measurements were taken for all samples using a Vickers diamond pyramid. Tribological characteristics such as coefficient of friction were also determined and profilograms of the wear tracks were made. Images of the surface and wear tracks were taken. It was found that with increasing nitriding time, titanium nitride appears, which qualitatively affects the mechanical properties of the surface layers of technically important titanium alloys used in the aerospace industry.

Макаева Александра Игоревна, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь, aliaksandramakayeva@gmail.com.

Беляева Анастасия Сергеевна, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь, nastya.bel.221004@gmail.com.

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

УДК 544.22+537.31/.32

М. В. МОРОЗОВ, Я. Ю. ЖУРАВЛЁВА

ВЛИЯНИЕ КАТИОННОЙ НЕСТЕХИОМЕТРИИ НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРОКУПРОКОБАЛЬТИТА НЕОДИМА–БАРИЯ

Получена катиондефицитная керамика на основе слоистого феррокупрокобальтита неодима–бария, изучено влияние дефицита катионов неодима и бария на ее спекаемость и электротранспортные свойства. Установлено, что дефицит катио-

нов в А-подрешетке перовскита приводит к улучшению спекаемости, уменьшению индекса кислородной нестехиометрии и снижению энергии активации проводимости.

Кислороддефицитные слоистые двойные перовскиты (СДП) $\text{LnBa}(M', M'', M''')_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln – Y, редкоземельный элемент (РЗЭ), M', M'', M''' – 3d-металл), могут рассматриваться в качестве функциональных материалов различного назначения, включая высокотемпературные термоэлектрики, катодные материалы твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), рабочие элементы химических полупроводниковых сенсоров газов, мембраны для сепарации кислорода, катализаторы и др. [1–3], поскольку обладают комплексом интересных и практически важных свойств. Функциональные свойства слоистых перовскитов могут быть улучшены как за счет замещения ионов в А- или В-подрешетке [4], так и за счет создания в их структуре дефицита катионов [5].

Целью настоящей работы явилось исследование влияния дефицита катионов неодима и бария на структуру и электротранспортные свойства слоистого двойного перовскита $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$.

Образцы состава $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{Nd}_{0.95}\text{Ba}_{0.95}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.90}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ получали методом твердофазных реакций из Nd_2O_3 (НО–Л) (предварительно прокаленного в течение 1 ч при 1273 К), BaCO_3 (ч.), Fe_2O_3 (ос.ч. 2–4), Co_3O_4 (ч.) и CuO (ч.), 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 $5 \times 5 \times 30$ мм, после чего спекали на воздухе при 1273 К в течение 10 ч.

Как видно из рисунка, на порошковых рентгенограммах отсутствовали пики побочных фаз, следовательно, полученные образцы, несмотря на значительный недостаток катионов неодима и бария, в пределах погрешности РФА, были однофазными и имели структуру тетрагонально искаженного перовскита (пр. гр. симм. $P4/mmm$). Параметры кристаллической решетки практически не менялись с ростом дефицита катионов неодима и бария (таблица 1). Индекс катионной нестехиометрии δ , определенный с помощью иодометрического титрования [6], составил 0.65–0.81. С ростом дефицита катионов содержание кислорода в образцах падало.

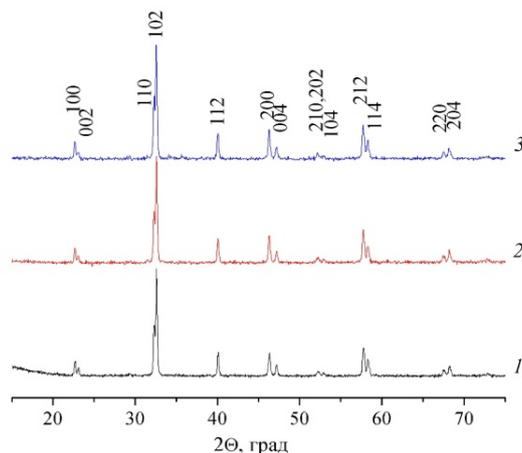


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы катиондефицитных перовскитов $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (1), $\text{Nd}_{0.95}\text{Ba}_{0.95}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (2), $\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.90}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (3)

Таблица 1 – Параметры кристаллической решётки (a , c , V), рентгенографическая ($\rho_{\text{рент}}$), кажущаяся ($\rho_{\text{каж}}$) и относительная ($\rho_{\text{отн}}$) плотности и пористость (Π) образцов катиондефицитных ферроупрокобальтитов неодима–бария

| | a , нм | c , нм | V , нм ³ | $\rho_{\text{рент}}$, г/см ³ | $\rho_{\text{каж}}$, г/см ³ | $\rho_{\text{отн}}$, % | Π , % |
|---|----------|----------|-----------------------|--|---|-------------------------|-----------|
| $\text{NdBaFeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ | 0.3921 | 0.7707 | 0.1185 | 6.71 | 6.06 | 90.3 | 9.7 |
| $\text{Nd}_{0.95}\text{Ba}_{0.95}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ | 0.3918 | 0.7698 | 0.1182 | 6.53 | 6.10 | 93.4 | 6.6 |
| $\text{Nd}_{0.90}\text{Ba}_{0.90}\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ | 0.3918 | 0.7707 | 0.1183 | 6.32 | 6.20 | 98.1 | 1.9 |

Кажущаяся плотность, определенная по геометрическим размерам и массе образцов, составила 6.06–6.20 г/см³, при этом относительная плотность при создании дефицита катионов неодима и бария до 10 мол. % увеличивалась от 90 до 98 %, что свидетельствует о том, что дефицит катионов в А-подрешетке структуры перовскита приводит к улучшению спекаемости образцов (таблица 1).

Удельная электропроводность (σ) катиондефицитных образцов, как и для стехиометричной керамики, вплоть до температур 990–1035 К носила полупроводниковый характер. Создание дефицита катионов в А-подрешетке структуры ферроупрокобальтита неодима–бария привело к некоторому снижению значений

удельной электропроводности при повышенных температурах. Энергия активации проводимости (E_σ), найденная из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$, составила 0.270–0.305 эВ (таблица 2), причем с ростом дефицита катионов энергия активации проводимости снижалась. 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 керамики $\text{Nd}_{0,90}\text{Ba}_{0,90}\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ менялись в пределах 66–196 мкВ/К, уменьшаясь с ростом температуры вплоть до 914 К, при которой на температурной зависимости наблюдался минимум.

По методике [7] была рассчитана взвешенная подвижность носителей заряда (μ) в $\text{Nd}_{0,90}\text{Ba}_{0,90}\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$, а также их концентрация. Значения подвижности μ для этого образца увеличивались от 0.16 см²/(В·с) при 300 К до 0.65 см²/(В·с) при 700 К. Концентрация носителей заряда с ростом температуры возрастала от до $0.14 \cdot 10^{20}$ см⁻³ при 300 К до $1.98 \cdot 10^{20}$ см⁻³ при 750 К для образца, имеющего 10 мол. % дефицита ионов неодима и бария, что несколько ниже, чем для стехиометричной фазы ($2.07 \cdot 10^{20}$ см⁻³ при той же температуре).

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 проводимости (E_σ) образцов катиондефицитных феррокупрокобальтитов неодима–бария

| | σ_{300} , См/см | σ_{max} , См/см | T_{max} , К | S_{min} , мкВ/К | T_{min} , К | E_σ , эВ |
|---|------------------------|------------------------|---------------|-------------------|---------------|-----------------|
| $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ | 0.208 | 45.8 | 1035 | 43.5 | 1050 | 0.305 |
| $\text{Nd}_{0,95}\text{Ba}_{0,95}\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ | 0.186 | 40.7 | – | – | – | 0.288 |
| $\text{Nd}_{0,90}\text{Ba}_{0,90}\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ | 0.372 | 45.3 | 1039 | 66.2 | 914 | 0.270 |

Таким образом, создание в керамике на основе слоистого феррокупрокобальтита неодима–бария 5 % и 10 % дефицита катионов неодима и бария приводит к получению более плотных образцов 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. Сенсорные и каталитические свойства твердых растворов на основе YBaCuFeO_5 / Е. А. Чижова [и др.] // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов : материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 26–28 нояб. 2003 г. – Минск : БГТУ, 2003. – С. 317–319.
3. Taskin, A. Origin of the large thermoelectric power in oxygen-variable $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ ($R = \text{Gd}, \text{Nd}$) / A. Taskin, A. Lavrov // Phys. Rev. – 2006.– Vol. 73. – P. 1211101.
4. Klyndyuk, A. I. Effect of Heterovalent Substitution in the Cu and Fe Sites on the Thermal Expansion and Electrical Properties of the Layered Ferrocenate $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ / A. I. Klyndyuk, E. A. Chizhova // Inorg. Mater. – 2008. – Vol. 44, № 7. – P. 762–765.
5. Klyndyuk, A. I. Structure and Electrical and Transport Properties of Cation-Deficient Samples of Perovskite Ferrocuprates $\text{RBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($R = \text{Y}, \text{La}$) / A. I. Klyndyuk, E. A. Chizhova // Phys. of Solid State. – 2008. – Vol. 50, Iss. 4. – P. 603–608.
6. Клындюк, А. И. Структура и физико-химические свойства твердых растворов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ ($0.00 \leq x \leq 0.40$) / А. И. Клындюк, Я. Ю. Журавлева // Журнал неорганической химии. – 2022. – Т. 67, № 12. – С. 1874–1880.
7. Weighted mobility / G. J. Snyder [et al.] // Advanced Materials. – 2020. – P. 2001537.

Cation-deficient ceramics based on the layered ferrocuprocobaltites of neodymium and barium were prepared, the influence of the deficiency of neodymium and barium cations on sinterability ceramics and its electric transport properties had been studied. It has been established that the deficiency neodymium and barium in ceramics leads to the improvement of sinterability of the samples and to the decrease of activation energy of charge carriers transfer in the samples.

Морозов Максим Валерьевич, студент 4-го курса факультета химической технологии и техники (специальность «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий»), Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь, wozmor@mail.ru.

Журавлёва Яна Юрьевна, аспирант кафедры физической, коллоидной и аналитической химии, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь, yana.guravleva@mail.ru.

Научные руководители – *Клындюк Андрей Иванович*, доцент, 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, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь, chizhova@belstu.by.

Д. В. НИКОНЧИК, М. А. ПАШКЕВИЧ
**ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВА ТС-25,
 ОТТОЖЁННОГО НА ВОЗДУХЕ ПРИ 700 °С**

В работе проведено исследование окислительной стойкости сплава ТС-25 на основе титана, востребованного в аэрокосмической области. Был произведен структурно-фазовый анализ, исследованы механические свойства образца до и после окисления при температурах 700 °С на воздухе. Проанализированы литературные источники, в которых исследовались коррозионные, эрозионные и механические свойства защитных покрытий TiSiAlN и TiSiN, перспективных для защиты сплава ТС-25. В работе применялись следующие методы исследования: рентгеноструктурный анализ (РСА), рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), измерения твердости при разных нагрузках (50 и 100 грамм) и трибологические исследования (режим сухого трения, нагрузка 50 грамм). Степень окисления образца определялась по изменению массы образца. После отжига образца в течение 1 часа при температуре 700 °С проявляется изменение массы, что свидетельствует о наличии процесса окисления образца и возникновения фаз оксидов титана (TiO₂). После отжига было зафиксировано увеличение твердости сплава ТС25, обусловленное формированием на поверхности сплава оксидов TiO₂ с твердостью, превышающей твердость приповерхностного слоя сплава.

Сплавы на основе титана и алюминия широко применяются в авиационной промышленности, так как обладают хорошей стойкостью к воздействию повышенных температур и устойчивы к различным видам износа. Для улучшения свойств сплавов применяются различные методы. Одним из методов является нанесение защитных покрытий. В качестве защитного покрытия можно использовать системы TiSiN, TiSiAlN, наносимые методами вакуумно-дугового напыления и магнетронного распыления [1]. Данные покрытия имеют нанокompозитную структуру. Наряду с важными функциональными характеристиками, такими как эрозионная и коррозионная стойкость данных материалов, важное значение имеет устойчивость к окислению. В связи с этим целью данной работы являлось изучение термической стойкости образца ТС-25. В этой работе сравниваются механические свойства [2], структура [3] и окислительная стойкость [4] исследуемой подложки с известными литературными данными о свойствах защитных покрытий TiSiN, TiSiAlN, чтобы показать эффективность нанесения защитных покрытий на исследуемый сплав ТС-25.

Результаты исследования состава сплава ТС-25 представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Элементный состав сплава ТС-25 до отжига измеренный методом РСМА

| Элементы | Концентрация элементов | |
|----------|------------------------|---------|
| | вес. % | атом. % |
| Al | 6,32 | 10,91 |
| Ti | 87,33 | 84,91 |
| V | 2,43 | 2,22 |
| Zr | 2,46 | 1,26 |
| Mo | 1,47 | 0,71 |

Основной лигирующей примесью в сплаве титана является алюминий. Наряду с этим в сплаве присутствуют примеси (ванадий, цирконий и молибден). На рисунке 1а приведены рентгенограммы образца ТС-25. Основной фазой является твердый раствор лигирующих элементов в ГПУ решетке титана.

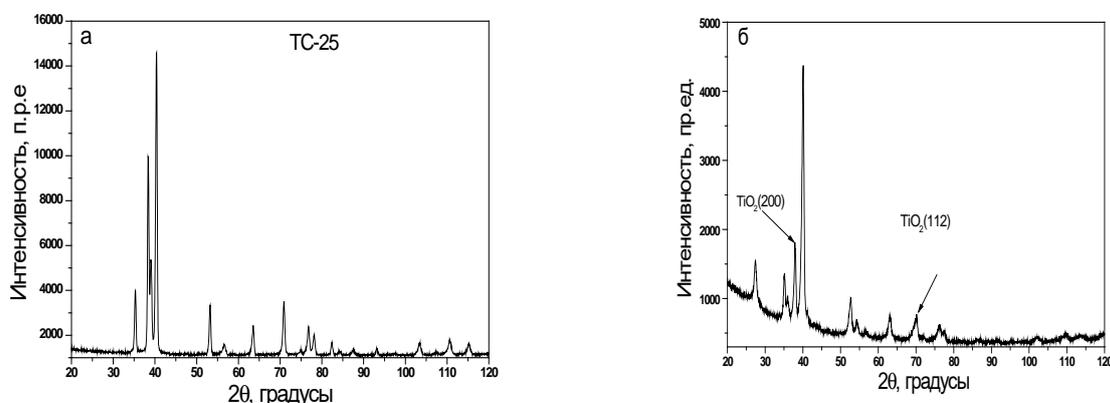


Рисунок 1 – Рентгенограммы исходного образца ТС-25 (а) и оттожённного образца ТС-25 при температуре 700 °С в течение 1 часа на воздухе

На рисунке 2 приведена зависимость коэффициента трения от пути трения для сплава ТС-25.

Из графика видно, что средний коэффициент трения как на стадии приработки, так и установившегося износа равняется 0,5. Среднее значение коэффициента трения сплава отличается на 0,1–0,2 от значений коэффициентов трения у покрытий TiSiAlN, TiSiN [5]. Оптические изображения трека износа получены оптической микроскопией и приведены на рисунке 3.

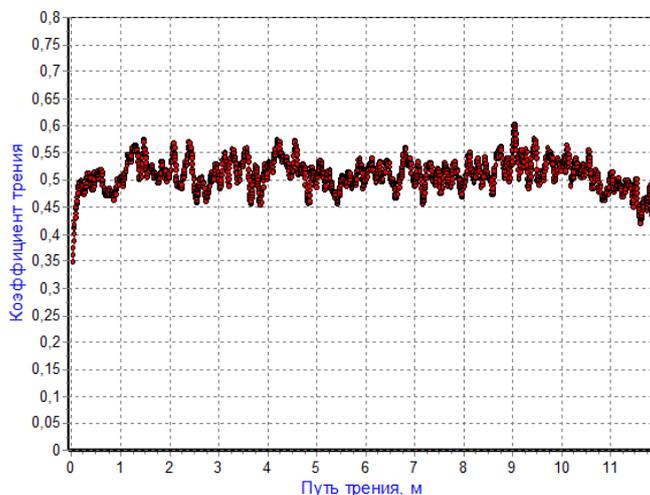


Рисунок 2 – График зависимости коэффициента трения от пути ТС-25 (нагрузка – 50 грамм; скорость движения образца – 3 мм/с, возвратно-поступательное движение, индентор – ВК-8)

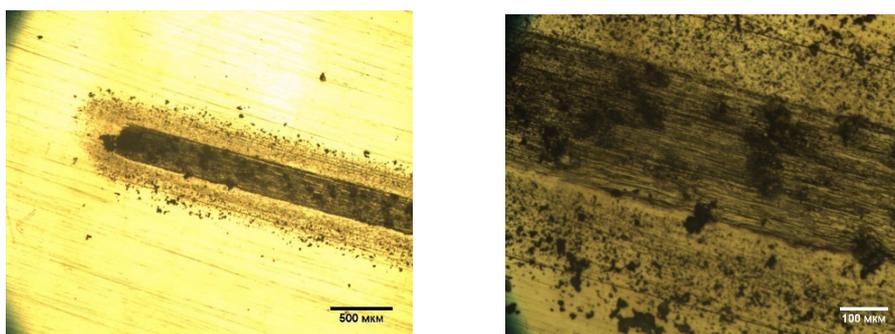


Рисунок 3 – Оптическое изображение трека износа на поверхности ТС-25

Ввиду того, что результаты РСМА исследования не выявили наличие вольфрама (основной элемент контртела – индентора) в треке износа, основной механизм износа является абразивным.

Результаты исследования состава сплава ТС-25 после отжига при температуре 700 °С в течение одного часа на воздухе представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Элементный состав сплава ТС-25 после отжига при температуре 700 °С в течение одного часа на воздухе

| Элементы | Концентрация элементов | |
|----------|------------------------|---------|
| | Вес. % | Атом. % |
| O | 19,54 | 42,05 |
| Al | 4,77 | 6,09 |
| Ti | 69,36 | 49,86 |
| Zr | 1,77 | 0,67 |
| Mo | 1,64 | 0,59 |
| Sn | 1,90 | 0,55 |
| W | 1,03 | 0,19 |

После отжига методом РСМА зафиксировано появления в сплаве кислорода (таблица 2), обуславливающего образование оксидной фазы рутила – TiO_2 (рисунок 1б). Об образовании оксида также свидетельствует возрастание массы образца. Масса образца измерялась высокоточными весами с точностью до 10 мкг. До отжига масса образца составляла 5,36837 грамм, а после отжига 5,36887 грамм.

Наибольшее влияние на структуру образца оказал кислород: его атомное содержание в сплаве составило 42,05 %. Наличие сурьмы в структуре ТС-25, исходя из литературных источников, может быть обусловлено тем, что данный элемент является изоморфной примесью рутила, появление которого в структуре сплава было замечено на рентгенограмме (рис. 1б).

Результаты исследования твердости образцов ТС-25 до и после отжига на воздухе, представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Твёрдость, измеренная методом Виккерса, при разных нагрузках до и после отжига

| Нагрузка, г | До отжига | | После отжига | |
|----------------|-----------|-------|--------------|-------|
| | 50 | 100 | 50 | 100 |
| Твердость, ГПа | 3,059 | 3,493 | 4,478 | 4,168 |

Наблюдается увеличение твердости образца после отжига на воздухе. Полученные значения твердости сплава ТС-25 до отжига отличаются на 1 порядок от значений твердости покрытия TiSiAlN [6]. Твердость сплава ТС-25 увеличилась, что может быть связано с образованием оксидов с твердостью превышающей твердость приповерхностного слоя.

В результате отжига в сплаве ТС-25 увеличилась концентрация кислорода, и сформировался оксид титана TiO_2 . Так же наблюдалось увеличение массы и увеличение твердости после отжига. Все эти процессы свидетельствуют окислению образца ТС-25.

Список литературы

1. Moritz Y., Kainz C., Tkadletz M., Czettel C., Rohler M., Schalk N. Microstructure and mechanical properties of arc evaporated Ti(Al,Si)N coatings, 421 (2021) 127461.
2. Hong D., Huang L., Yuan J., Li C. Influence of annealing temperature on microstructure evolution of TiAlSiN coating and its tribological behavior against Ti6Al4V alloys. – 2021. – Vol. 47. – P. 3789–3796.
3. Bai X., Li J., Zhu L. Structure and properties of TiSiN/Cu multilayer coatings deposited on Ti6Al4V prepared by arc ion plating. – 2019. – Vol. 372. – P. 16–25.
4. Feng, C. Oxidation behavior of the compound $\text{Ti-Al-Si-N/1Cr11Ni2W2MoV}$ at 800 °C for 1000 h in air / C. Feng, M. Li, L. Xing, S. Zhu, Z. Shao, Q. Zhao, F. Wang // Surface & Coatings Technology. – 2013. – Vol. 232. – P. 88–95.
5. Chang C. L., Lee J. W., Tseng M. D. Microstructure, corrosion and tribological behaviours of TiAlSiN coatings deposited by cathodic arc plasma deposition. – 2009. – Vol. 517. – P. 5231–5236.
6. Steyer, P. Oxidation resistance improvement of arc-evaporated TiN hard coatings by silicon addition / P. Steyer, D. Pilloud, J. F. Pierson, J.-P. Millet, M. Charnay, B. Stauder, P. Jacquot // Surface & Coatings Technology. – 2006. – Vol. 201. – P. 4158–4162.

In this work, we conducted a study of the oxidative resistance of titanium-based alloy TC-25, which is in demand in the aerospace field. A structural-phase analysis was carried out, and the mechanical properties of the sample were studied before and after oxidation at temperatures of 700 °C in air. Literary sources were analyzed in which the corrosion, erosion and mechanical properties of TiSiAlN and TiSiN protective coatings, promising for the protection of the TC-25 alloy, were studied. The following research methods were used in the work: X-ray diffraction analysis (XRD), X-ray spectral microanalysis (XMA), hardness measurements at different loads (50 and 100 grams) and tribological studies (dry friction mode, load 50 grams). The degree of oxidation of the sample was determined by the change in the mass of the sample. After annealing the sample for 1 hour at a temperature of 700 °C, a change in mass appears, this indicates the presence of an oxidation process of the sample and the appearance of titanium oxide (TiO_2) phases. After annealing, an increase in the hardness of the TC-25 alloy was recorded, due to the formation of TiO_2 oxides on the surface of the alloy with a hardness exceeding the hardness of the surface layer of the alloy.

Никончик Дмитрий Витальевич, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, di04vi13 nikonchik@mail.ru.

Пашкевич Михаил Андреевич, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, misgrpashgr@gmail.com.

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

УДК 538.95

А. Н. НОВИКОВ, М. С. ГОРБАЧ, К. В. ИВАНИЦКИЙ
**СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОЙ КЕРАМИКИ
 СОСТАВА (HfZrCeYmg)O₂**

Представлены результаты исследований структуры и фазового состава высокоэнтропийной керамики (HfZrCeYmg)O₂, полученной путём магнетронного напыления на ситалл, в исходном состоянии и после термической обработки. Подтверждено формирование твёрдого раствора замещения с ГЦК решёткой.

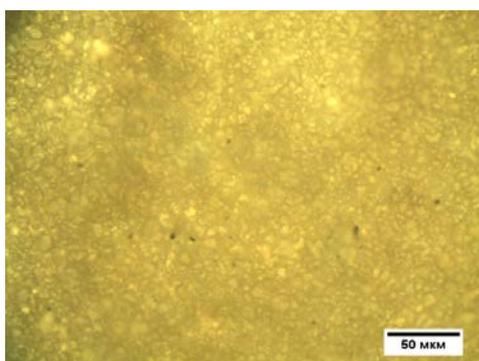
Когда разработка традиционных материалов близка к пределу и не может удовлетворить растущий спрос на новые технологии в различных отраслях промышленности, разработка новых материалов становится особенно важной. В настоящее время одними из перспективных материалов являются высокоэнтропийные керамики, находящие применение в различных отраслях промышленности. Данные материалы способны проявлять сверхпластичность, повышенную прочность при высоких и низких температурах, усталостную прочность и жаропрочность, не имеют порога хладноломкости, обладают большей прочностью и микротвёрдостью по сравнению с традиционной высокотемпературной керамикой [1; 2; 3].

В работе представлены результаты исследований двух серий образцов одинакового состава. Образцы получены методом магнетронного напыления аналогично образцам, исследованным в работе [1]. Каждый образец был поделён на 10 частей, обозначенных как Z-X-Y, где X – номер исходного образца, Y – номер части (например: Z-1-2, Z-2-5).

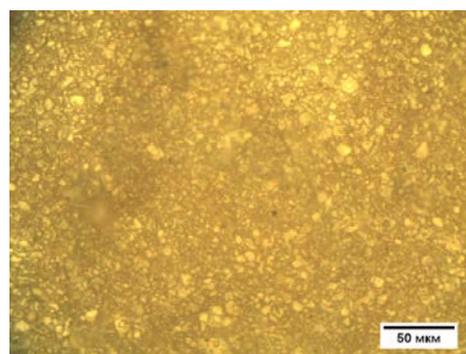
Таблица 1 – Элементный состав керамических покрытий (HfZrCeYmg)O₂

| Элементы | Z-2-3 | | Z-2-5 | | Z-2-6 | |
|----------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|
| | Вес. % | Атом. % | Вес. % | Атом. % | Вес. % | Атом. % |
| O | 40,27 | 72,86 | 42,86 | 74,74 | 33,10 | 69,54 |
| Mg | 12,21 | 14,53 | 11,59 | 13,31 | 9,46 | 13,10 |
| Y | 7,76 | 2,54 | 6,81 | 2,14 | 6,24 | 2,37 |
| Zr | 14,88 | 4,75 | 16,63 | 5,09 | 16,84 | 6,22 |
| Ce | 5,89 | 1,22 | 5,00 | 0,99 | 5,75 | 1,38 |
| Hf | 17,31 | 2,85 | 15,29 | 2,39 | 26,06 | 4,93 |

На рисунке 1 представлены фотографии поверхностей образцов в исходном состоянии, сделанные на оптическом микроскопе МИ-1. Несфокусированные области объясняются существенными перепадами высоты рельефа поверхности. Покрытие характеризуется мелкозернистой неоднородной структурой.



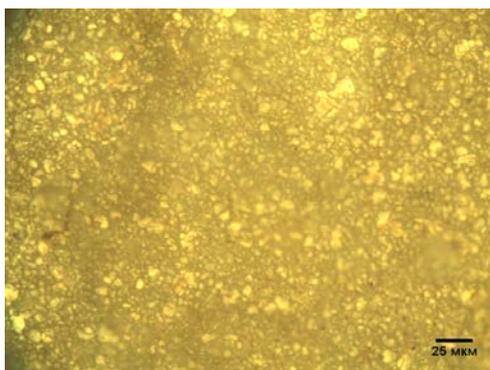
Z-1-2



Z-2-5

Рисунок 1 – Изображения поверхности покрытия в исходном состоянии

На рисунке 2 предоставлена фотография поверхности образца Z-2-5 после термической обработки.



Z-2-5

Рисунок 2 – Изображение поверхности покрытия после термической обработки

Отжиг образца проводился в муфельной печи на воздухе при температуре 300 °С в течение одного часа. По истечении часа нагрев был прекращён, образец остывал до комнатной температуры в печи. Анализ фотографии показывает, что термическая обработка не оказывает существенного влияния на структуру поверхности исследуемого покрытия, что позволяет предполагать устойчивость формируемой при получении структуры в процессе термического воздействия.

Рентгеноструктурный анализ исследуемых образцов проводился на рентгеновском дифрактометре RigakuUltimaIV. Диапазон измерений 20–80 град., угол съёмки – 1 град. с шагом 0,05 град. Съёмка проводилась в медном излучении с длиной волны $\lambda = 0,154050$ нм.

Результаты рентгеноструктурного анализа подложки исследуемых образцов приведены на рисунках 3 и 4. Основным соединением, входящим в состав ситалла – подложки, является оксид алюминия Al_2O_3 . Основные линии Al_2O_3 проиндексированы на рисунке 3. Сравнение рентгенограмм подложки и покрытий показывает, что толщина покрытия невелика, так как на рентгенограммах покрытий присутствуют пики, соответствующие материалу подложки. На типичных рентгенограммах покрытий в исходном состоянии (рис. 3) чётко определяется пик, соответствующий плоскости (111) ГЦК структуры. Также на отдельных рентгенограммах проявлялись пики, соответствующие плоскостям (220) и (311). Аппроксимация пиков с помощью функции Гаусса позволила определить центры тяжести пиков и рассчитать параметр кристаллической решётки, равный $(0,5125 \pm 0,0002)$ нм.

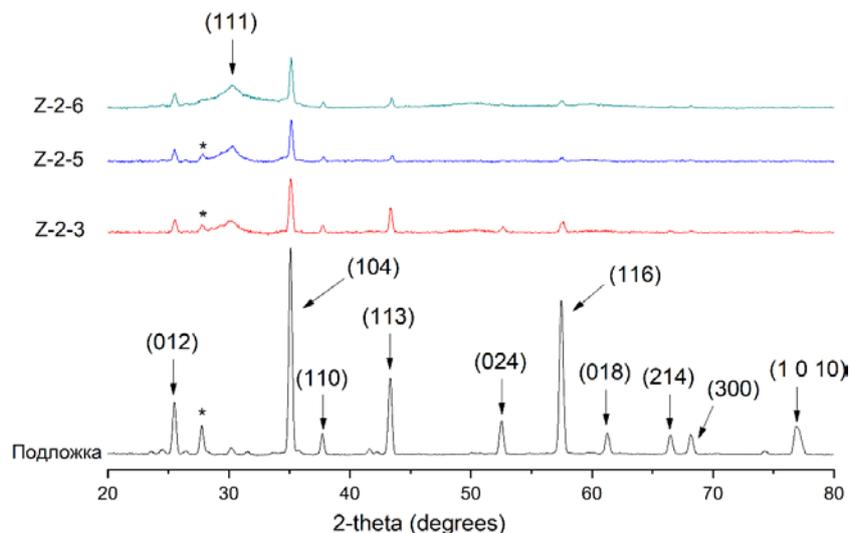


Рисунок 3 – Рентгенограммы образцов в исходном состоянии (* – пик подложки)

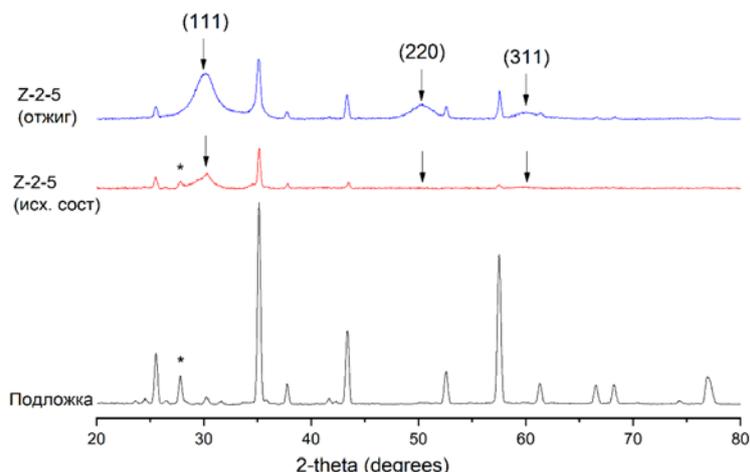


Рисунок 4 – Рентгенограммы образца Z-2-5 до и после термической обработки (* – пик подложки)

Таблица 2 – Определение параметров кристаллической решётки после термической обработки в течение часа в муфельной печи при температуре 300 градусов

| Параметры кристаллической решётки | Z-2-5 (отж.) | | |
|-----------------------------------|--------------|--------|--------|
| | 111 | 220 | 311 |
| hkl | 111 | 220 | 311 |
| $2\theta, ^\circ$ | 30,12 | 50,34 | 60,02 |
| d, нм | 0,2965 | 0,1811 | 0,1540 |
| a, нм | 0,5135 | 0,5123 | 0,5108 |
| $\langle a \rangle$, нм | 0,5122 | | |

Термическая обработка приводит к увеличению дифракционных линий, соответствующих покрытию (рис. 4). Определение параметра кристаллической решётки сформировавшейся керамики подтвердило формирование твёрдого раствора замещения с ГЦК решёткой. Пики также были аппроксимированы функцией Гаусса, на основании полученных данных был рассчитан параметр кристаллической решётки, равный $(0,5135 \pm 0,0002)$ нм (табл. 2).

Таким образом, система $(\text{HfZrCeY}\text{Mg})\text{O}_2$, полученная путём магнетронного напыления с многокомпонентными катодами, содержащими Hf, Zr, Ce, Y, Mg, образует многокомпонентный твёрдый раствор замещения с простой кубической ГЦК решёткой без образования бинарных оксидов.

Список литературы

1. Effect of the MgO Addition on the Structure and Physical Properties of the High Entropy HfZrCeYO Fluorite Ceramics / S. P. Zenkin, A. V. Gaydaychuk, A. S. Mitulinsky [et al.] // *Coatings*. – 2023. – Vol. 13, iss. 5.
2. Zenkin, S. P. Tailoring of optical, mechanical and surface properties of high-entropy Hf-Zr-Ce-Y-O ceramic thin films prepared by HiPIMS sputtering / S. P. Zenkin, A. V. Gaydaychuk, A. S. Mitulinsky, S. A. Linnik // *Surface and Coatings Technology*. – 2022. – Vol. 433.
3. Entropy-stabilized oxides / C. M. Rost [et al.] // *Nature Communications: A*. – 2015. – Т. 6. – С. 84–85.

The results of studies of the structure and phase composition of high-entropy ceramics $(\text{HfZrCeY}\text{Mg})\text{O}_2$ obtained by magnetron sputtering on glass ceramics in the initial state and after heat treatment are presented. The formation of a substitutional solid solution with an FCC lattice is confirmed.

Новиков Арсений Николаевич, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, arseniy.novikov.2001@mail.ru.

Горбач Максим Сергеевич, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, nkolenteva@gmail.com.

Иваницкий Кирилл Витальевич, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, kirillivanitski2020@gmail.com.

Научный руководитель – Углов Владимир Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики твёрдого тела и нанотехнологий, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, Uglov@bsu.by.

УДК 537.534

К. У. ОТАБАЕВА, У. О. КУТЛИЕВ, М. К. КУРБАНОВ
**ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПЫЛЕНИЯ ПЛЁНКИ ЛЬДА
ПРИ БОМБАРДИРОВКЕ ИОНАМИ Ar^+**

Методом молекулярной динамики были исследованы распыления плёнки льда, покрытой на поверхности Au(111). Изучена визуальная картина процесса распыления водных молекул и кластеров с помощью программы VMD. Из полученных результатов можно сделать вывод, что вблизи поверхности образуются некоторые кластеры, которые состоят из 2–3 молекул воды. Но дальнейшее продолжение процесса показало, что эти кластеры весьма неустойчивы. Анализ процесса бомбардировки свидетельствует, что со временем эти кластеры распадаются и образуются в отдельные молекулы воды, которые распыляются в разных направлениях.

Во многих случаях [1] экспериментальные исследования процессов ионного распыления твердых тел в виде кластеров направлены на выяснения механизмов, обуславливающих наличие в продуктах распыления многоатомных частиц. Обычно проводятся измерения энергетических спектров и распределений нейтральных и однократно заряженных кластеров по размерам в зависимости от типа мишени, состава и тока бомбардирующей частицы, а также зависимостей выхода нейтральных и заряженных кластеров от температуры мишени [126], несущих более подробную информацию о механизмах формирования кластеров. Теоретическое описание процессов эмиссии кластеров при ионном распылении затруднено, прежде всего, частичным характером задачи. Расчеты же методами молекулярной динамики сложны в техническом отношении, особенно с ростом числа атомов в кластере, и трудно воспроизводимы другими, кроме авторов расчетов, исследователями. Трудности значительно возрастают при включении в схему расчетов процессов формирования зарядового состава продуктов распыления [2–4].

В работе [5] экспериментально получен масс-спектр распылённых молекулярных кластеров воды и их разложения. В этой главе будут представлены результаты компьютерного моделирования методом молекулярной динамики плёнки льда покрытой на поверхности металла.

Исследована рис.1. показано визуальный процесс бомбардировки поверхности Au(111) покрытый двумя слоями молекул воды ионами Ar^+ . Для визуального просмотра этого процесса была использована программа VMD. Данный процесс бомбардировки происходит при нормальном падении иона с начальной энергией $E_0 = 400$ эВ на поверхности твердого тела. В этом случае продолжительность бомбардировки равна $t = 5$ пикосекунд. Визуальный процесс бомбардировки представлен четырьмя изображениями. Сущность первого изображения состоит в том, что здесь представлено исходное положение падающего иона на поверхность твердого тела покрытого молекулами воды (рис. 1а).

Второе изображение (рис. 1б) даёт четкое представление о состоянии вышеуказанной поверхности непосредственно во время бомбардировки. Следует отметить, что это изображение показывает состояние поверхности, где время бомбардировки равно $t = 1.3$ пикосекунд. Данное изображение процесса бомбардировки позволяет выявить некоторую закономерность, сущность которого заключается в следующем: молекулы воды расположенных на поверхности кристалла распыляются не только в виде отдельных молекул, но также и в виде кластера. Следует отметить, что атомы Au расположенные в нижней части кристалла покидают его, получая энергию от своих соседних атомов. В то время как атомы Au расположенные на верхней части кристалла распыляются с молекулами воды. Каким образом атомы Au расположенные на нижней части покидают кристалл, мы подробно рассмотрим в следующем рисунке. При падении бомбардирующего иона на поверхность образуется площадка, полностью очищенная от молекул воды. Это свидетельствует о том, что молекулы воды некоторое время покидают полностью этот участок кристалла, либо перемещаются в разных направлениях. Это свидетельствует о том, что эта часть поверхности некоторое время будет, состоят только из атомов Au.

Данное изображение отчетливо показывает, что та часть плёнки воды, которая расположена близко к краям поверхности твердого тела, двигаясь, образует длинную цепочку молекул, движущуюся по краям кристалла. Также из изображения видно, что вблизи к поверхности образуется некоторое число кластеров, которые состоят из 2–3 молекул воды. Но дальнейшее продолжение процесса показало, что эти кластеры весьма неустойчивы. Анализ процесса бомбардировки показывает, что со временем эти кластеры распадаются и образуются в отдельные молекулы воды, которые распыляются в разных направлениях. Этот процесс ясно представлен на рис. 1в. Из этого изображения видно, что при продолжительности бомбардировки $t = 3.7$ пикосекунд распыленные атомы Au, молекулы воды все больше удаляются от поверхности, и распад кластера воды наблюдаются. В это время бомбардировки в площадке, в которую падает ион, не покрыт молекулами воды, а молекулы воды, продвинутые на край кристалла, продолжают двигаться по его нижней части, образуя при этом длинную «цепочку», которая отчетливо видна на данном изображении. Это устойчивая структура, которую можно с легкостью удалить с поверхности этого кристалла (рис. 1г).

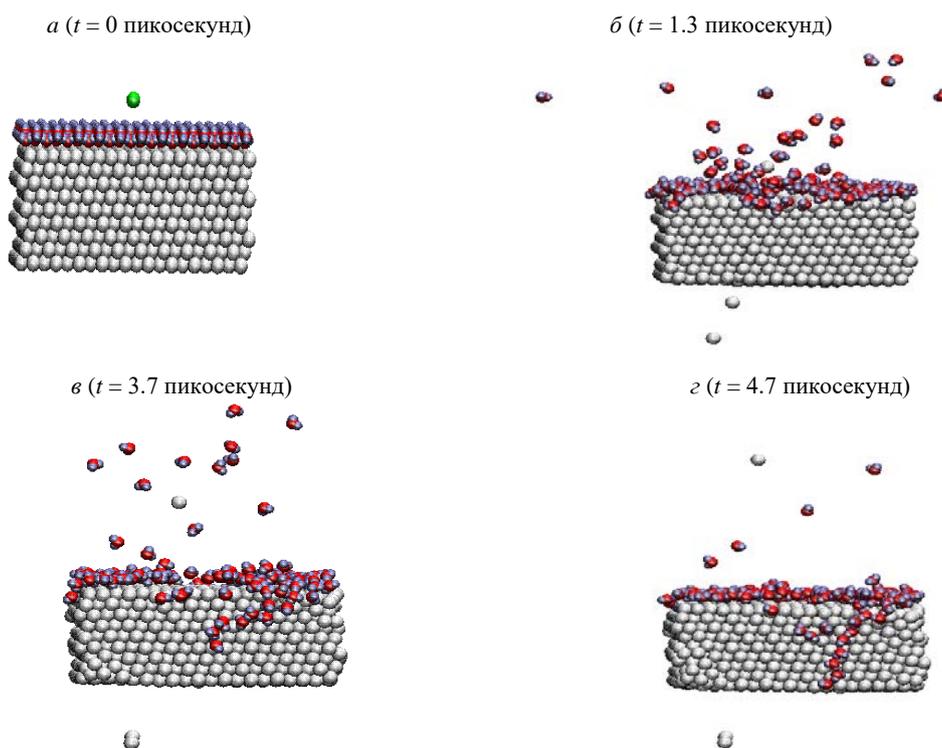


Рисунок 1 – Процесс бомбардировки поверхности Au(111), покрытой двумя слоями молекул воды, ионами Ag^+ при $E_0 = 400$ эВ [235]

Список литературы

1. Behrisch, R. Sputtering by particle bombardment: Experiments and computer calculations from threshold to MeV energies / R. Behrisch, W. Eckstein // Springer. – Berlin, 2007.
2. Johnson, R. E. Ionization of solids by heavy particles / R. E. Johnson // Plenum. – New York, 1993. – 419 p.
3. Kosevich, M. Interactions of glycerol with water in the gaseous state under field ionization conditions / M. Kosevich, V. Shelkovsky // Rapid Communications in Mass Spectrometry. – Amsterdam, 1999. – P. 435–438.
4. Russo, M. Sputtering yields for C_{60} and Au_3 bombardment of water ice as a function of incident kinetic energy / M. Russo, C. Szakal, J. Kozole, N. Winograd, B. Garrison // Anal. Chem. – Amsterdam, 2007. – № 79. – P. 4493–4498.
5. Wróblewski, T. Swarm experiment on ionized water clusters / T. Wróblewski, E. Gazda, J. Mechliniska-Drewko, G. Karwasz // International Journal of Mass Spectrometry. – Amsterdam, 2001. – Vol. 207, Issues 1–2. – P. 97–110.

Sputtering of an ice film coated on the Au(111) surface was studied using the molecular dynamics method. The visual picture of the process of sputtering water molecules and clusters was studied using the VMD program. From the results obtained, we can say that some clusters are formed close to the surface, which consist of 2–3 water molecules. Further continuations of the process showed that these clusters are very unstable. Analysis of the bombardment process shows that over time, these clusters disintegrate and form into individual water molecules, which are sprayed in different directions.

Отабаева Камола Учкун кизи, аспирант, Ургенчский государственный университет, Ургенч, Узбекистан, uchkunk@mail.ru.

Курбанов Музаффар Кадамбаевич, кандидат физико-математических наук, доцент, декан технического факультета, Ургенчский государственный университет, Ургенч, Узбекистан, uchkunk@mail.ru.

Научный руководитель – *Кутлиев Учкун Отобоевич*, доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой «Физика», Ургенчский государственный университет, Ургенч, Узбекистан, uchkunk@mail.ru.

УДК 535.391

М. Г. ПЕТРОВ

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМОВ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИХ УПРОЧНЕНИЯ

Среди различных способов упрочнения материалов широко и эффективно используется их обработка лазерными импульсами различной длительности и мощности. Лазерная обработка материалов имеет ряд существенных преимуществ. Высокая концентрация подводимой энергии и локальность позволяют производить обработку только поверхности участка

материала без нагрева остального объема и нарушения структуры и свойств, что приводит к минимальному короблению деталей. Кроме того, высокая концентрация подводимой энергии позволяет провести нагрев и охлаждение обрабатываемого объема материала с большими скоростями при очень малом времени воздействия. Возможность регулирования параметров лазерной обработки в широком интервале режимов позволяет разработать обширный ряд методов поверхностной обработки, регулировать структуру поверхностного слоя. Термическое упрочнение металлов и сплавов лазерным излучением основано на локальном нагреве участка поверхности под воздействием излучения и последующем охлаждении этого поверхностного участка со сверхкритической скоростью в результате теплоотвода во внутренние слои металла. Лазерное термоупрочнение сталей по аналогии с другими видами термоупрочнения заключается в формировании на этапе нагрева аустенитной структуры и ее последующем превращении в мартенсит на этапе охлаждения. Основное преимущество быстрого нагрева тонкого поверхностного слоя состоит в том, что нет необходимости тратить энергию на прогревание всего объема материала. Зона теплового воздействия сокращается до минимума. Искажения поверхности также минимальны в сравнении с другими методами. Лазерная обработка с оплавлением поверхности может приводить к повышению коррозионной стойкости зон обработки.

С помощью лазерного термоупрочнения в настоящее время осуществляется закалка валков, упрочнение режущих кромок орудий и машин для сельского хозяйства, обработка ответственных деталей машин и механизмов.

В качестве источников излучения в экспериментах по упрочнению металлов использовались: рубиновый лазер ГОР-100М, работающий в режиме свободной генерации (длина волны излучения – 694,3 нм, длительность импульса – 1,2 мс, плотности потока от 10^4 до 10^6 Вт/см²) и излучатель ИЛТИ-405Б (длина волны излучения – 532 нм, длительность импульса – 20 нс, частота повторения импульсов 20 Гц, плотности потока до 10^8 Вт/см²).

После лазерной обработки поверхности исследовалась ее микротвердость в зависимости от плотности потока лазерного излучения. Для измерения микротвердости использовался измеритель ИТ 5160 с диапазоном измерений твердости от 80 до 850 HV.

В качестве исследуемого материала использовалась сталь Ст-3 с ферритно-перлитной структурой и начальной твердостью HV = 170. На рис. 1 представлен график зависимости твердости стали марки Ст-3 от плотности потока воздействующего лазерного излучения.

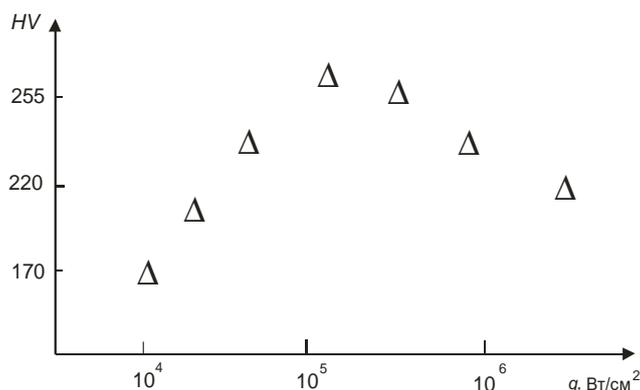


Рисунок 1 – Изменение твердости стали в зависимости от плотности потока воздействующего лазерного излучения

Из рисунка 1 видно, что воздействие на образец лазерного излучения приводило к изменению твердости исследуемых образцов. При этом большое значение имел режим лазерного воздействия. Так, при облучении образцов излучением ГОР-100М ($\tau_{\text{имп}} \sim 1$ мс, $q \sim 10^5$ Вт/см²) твердость увеличивалась (у Ст-3 ~ 50 %). Это объясняется термическим упрочнением металлов, основанным на локальном нагреве участка поверхности под воздействием излучения и последующим охлаждением этого поверхностного участка со сверхкритической скоростью в результате высокого теплоотвода во внутренние слои металла. Т. е. для Ст-3 лазерное термоупрочнение длинными импульсами заключается в формировании на этапе нагрева аустенитной структуры и ее последующим превращении в мартенсит на этапе охлаждения.

При облучении образцов короткими импульсами ИЛТИ-405 ($\tau_{\text{имп}} \sim 10$ нс, $q \sim 10^7$ Вт/см²) лазерное излучение играло иную роль в реструктуризации обрабатываемой поверхности и росте ее твердости. Излучение лазера, работающего в режиме модулированной добротности, обладает значительной пиковой мощностью. Характер воздействия такого излучения существенно отличается от действия импульсов в режиме свободной генерации – это локальная закалка, местный наклёп, обусловленный возникающими импульсами давления в зоне обработки.

Образование дефектов обусловлено высокими скоростями охлаждения и возникновением значительного давления при испарении металлов. В основе воздействия лежит образование мощной ударной волны, причём

давление в ней настолько велико, что волна разгрузки вблизи поверхности мишени приводит к тепловому плавлению, испарению и выбросу материала, т. е. происходит преимущественно механический характер воздействия, который не приводит к росту твердости исследуемых образцов.

Можно предположить, что малая длительность лазерного импульса оказывается недостаточной для заметного энерговыклада, и отток энергии в данном случае превышал накопление последней, что препятствовало реструктуризации на значительную глубину.

Проведенные исследования показали возможность использования лазерного излучения для эффективной реструктуризации поверхности стали и роста ее микротвердости. Подбор оптимальных условий обработки обеспечивает рост микротвердости поверхности сталей на значительную глубину, удовлетворяющую потребностям в различных областях машиностроения. Для рассматриваемой стали, лазерную закалку следует проводить в узком интервале режимов обработки, обеспечивающих образование мартенсита с достаточным содержанием углерода. Данные условия обеспечиваются при лазерной закалке без оплавления либо с минимальным оплавлением.

Список литературы

1. Васильев, С. В. Динамика развития плазменного факела и роста кратера в ходе лазерной обработки материалов и ее диагностика / С. В. Васильев, А. Ю. Иванов, А. В. Копыцкий, В. И. Недолугов // Инженерно-физический журнал. – 2016. – Т. 89, № 2. – С. 470–476.
2. Васильев, С. В. Динамика развития кратера в ходе лазерной обработки материалов / С. В. Васильев, Н. В. Жаркий, А. Ю. Иванов, А. В. Копыцкий, В. И. Недолугов // Известия вузов. Физика. – 2016. – № 9. – С. 134–139.

Among the various methods of strengthening materials, their processing with laser pulses of various durations and powers is widely and effectively used. Laser processing of materials has a number of significant advantages. The high concentration of supplied energy and locality allows processing only the surface of a section of material without heating the rest of the volume and disturbing the structure and properties, which leads to minimal warping of parts. In addition, the high concentration of supplied energy allows heating and cooling of the processed volume of material at high speeds with a very short exposure time.

Петров Максим Геннадьевич, студент 2-го курса, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, maxim.petrov151204@gmail.com.

Научный руководитель – *Васильев Сергей Валерьевич*, кандидат физико-математических наук, доцент, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, s.vasiljev@grsu.by.

УДК 577.346:577.352.333

Е. И. ПЛИГИН

ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРОВ РАЗЛИЧНОЙ ПОЛЯРНОСТИ В ПРИСУТСТВИИ СТИРИЛОВОЙ ПРОИЗВОДНОЙ ТИОФЛАВИНА Т

Проведено исследование растворов красителя Th-C23, являющегося производной тиофлавина Т, с рядом растворителей, обладающих различной диэлектрической проницаемостью. Также приведены исследования спектров поглощения и флуоресценции Th-C23 с белками. На основании полученных результатов был найден квантовый выход для всех исследуемых растворов.

Изучение производных тиофлавина Т представляет интерес в нахождении более эффективных красителей, которые можно использовать в качестве флуоресцентных маркеров. Значительная зависимость положения спектра поглощения и малая зависимость спектров флуоресценции от полярности растворителя характерна для растворов тиофлавина Т [1] и его производных [2; 3], проявляющих свойства молекулярных роторов. Краситель Th-C23, флуоресцирующий в длинноволновой области спектра, является перспективным для изучения [4]. Цель данной серии экспериментов заключается в установлении соответствий влияния полярности растворителя на тиофлавин Т и Th-C23.

Для исследования влияния полярности растворителей на спектральные свойства Th-C23 изучены спектры поглощения и флуоресценции красителя в воде, глицерине, этаноле и хлороформе. Эти растворители имеют диэлектрическую проницаемость 80; 42; 24; 4,8 соответственно. Спектры поглощения и флуоресценции приведены на рисунках 1 и 2. Основные спектральные характеристики нового красителя приведены в таблице. Видно, что в водном растворе спектр поглощения красителя является наиболее коротковолновым. В хлороформе происходит значительный bathochromic сдвиг (около 50 нм) и уменьшение полуширины спектра.

На рисунке 1 можно наблюдать, что при уменьшении полярности растворителя максимум поглощения смещается в длинноволновую область. Водный и глицериновый растворы обладают самым коротковолновым поглощением на длине волны около 520 нм. Самая длинноволновая полоса поглощения наблюдается для краси-

теля в растворе хлороформа. Она смещена на 50 нм в длинноволновую область относительно полосы поглощения водного раствора. При этом для этанола и хлороформа наблюдается уменьшение полуширины спектра.

Спектр поглощения красителя в присутствии АФ испытывает значительное уширение, что вызвано появлением полосы с максимумом на 570 нм, образованной поглощением молекул Th-C23, встроенного в фибриллы в мономерной форме. В этом случае регистрируемый спектр представляет собой суперпозицию спектра свободного красителя и связанного с АФ. Результат разложения спектра представлен на рис. 1 пунктиром. Видно, что краситель, встроенный в АФ имеет спектр поглощения на 570 нм, т. е. краситель встраивается в малополярную область фибрилл. Отметим также, что в присутствии БСА спектр поглощения красителя также испытывает значительный батохромный сдвиг, составляющий ~30 нм, что указывает на его локализацию в гидрофобной малополярной области белка.

Интенсивность флуоресценции (рисунок 2) возрастает с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя. Также можно наблюдать незначительный батохромный сдвиг спектров (~10 нм). Из полученных спектров флуоресценции был посчитан квантовый выход для каждого растворителя. Он имеет следующие значения: для воды 0,00009, для этанола 0,0002, для хлороформа 0,0004 и для глицерина 0,009. Интенсивность флуоресценции возрастает с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя. Также наблюдается незначительный батохромный сдвиг спектров (~10 нм).

На рисунках приведены спектры поглощения и флуоресценции красителя Th-C23 при добавлении БСА (1 мг/мл) и АФ (0,1 мг/мл). Видно, что при добавлении 1 мг/мл БСА интенсивность флуоресценции существенно увеличивается до 30 относительных единиц, а максимум спектра сместился на ~10 нм в сравнении с водным раствором. При добавлении 0,1 мг/мл АФ, квантовый выход возрастает до 200 относительных единиц. При этом никакого сдвига спектра не наблюдается.

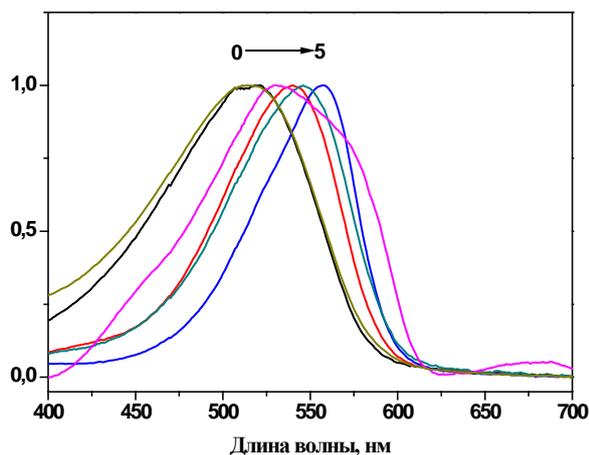


Рисунок 1 – Нормированные напряжения для измерительной ячейки. Нормированные спектры поглощения Th-C23 (2,5 мкмоль/л) в различных растворителях: вода (1), глицерин (2), АФ (3), этанол (4), БСА (5), хлороформ (6). Спектр красителя в присутствии АФ представлен после вычитания рэлеевского рассеяния раствора

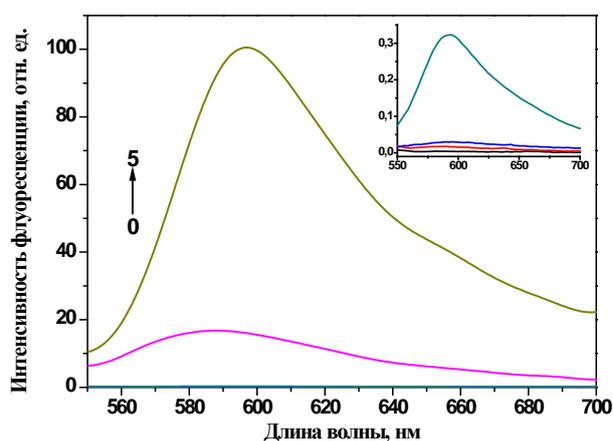


Рисунок 2 – Нормированные напряжения для измерительной ячейки. Спектры флуоресценции Th-C23 (2,5 мкмоль/л) в различных растворителях: вода (1), этанол (2), хлороформ (3), глицерин (4), БСА (5), АФ (6). На вставке приведены спектры 1–4 в увеличенном масштабе

| Растворитель | Диэлектрическая проницаемость | Длина волны максимума поглощения $\lambda_{\text{погл}}$, нм | Длина волны максимума испускания $\lambda_{\text{фл}}$, нм | Квантовый выход q |
|-----------------------|-------------------------------|---|---|---------------------|
| Вода | 80 | 520 | 582 | 0,00009 |
| Глицерин | 42 | 515 | 593 | 0,009 |
| Этанол | 24 | 540 | 590 | 0,0002 |
| Хлороформ | 4,8 | 558 | 595 | 0,0004 |
| Вода + BSA (1 мг/мл) | ~80 | 546 | 588 | 0,2 |
| Вода + AF (0,1 мг/мл) | ~80 | 530 | 597 | 0,8 |

По полученным результатам можно сделать вывод, что для красителя Th-C23 характерна значительная зависимость положения спектра поглощения и малая зависимость спектров флуоресценции от диэлектрической проницаемости растворителя, как и для растворов тиофлавина Т и его производных. Слабое влияние воды, как растворителя, на квантовый выход раствора свидетельствует о том, что Th-C23 хорошо подходит для использования его в качестве молекулярного маркера в организме человека, т. к. регистрируемое излучение красителя в большей степени зависит от наличия белковых соединений.

Список литературы

1. Новые флуоресцентные зонды для детекции амилоидных фибрилл / А. Луговский [и др.] // Современные проблемы фотобиологии : материалы VIII съезда Российского фотобиологического общества, 10–15 сент. 2017 г. / под ред. И. И. Проскурякова. – Пущино, 2017. – 152 с.
2. Степура, В. И. Флуоресцентные сенсоры микровязкости на основе молекулярных роторов / В. И. Степура, С. Д. Гоголева, А. А. Маскевич // Наука и инновации. – 2019. – № 4. – С. 13–16.
3. Новые молекулярные роторы на основе производных тиофлавина Т / А. В. Лавыш [и др.] // Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния : материалы III междунар. науч.-практ. конф. (Минск, 28–29 апр. 2015 г.) / редкол.: гл. ред. В. И. Попечиц, Ю. И. Дудчик, Н. И. Шугалей. – Минск, 2015. – С. 56–57.
4. Плигин Е. И. Спектральные свойства нового бензтиазолового красителя / Е. И. Плигин // Физика конденсированного состояния [Электрон. ресурс] : материалы XXVIII междунар. науч.-практ. конф. аспирантов, магистрантов и студентов (Гродно, 17 апр. 2020 г.) / ГрГУ им. Янки Купалы, физ.-техн. фак. ; редкол.: А. Е. Герман (гл. ред.) [и др.]. – Гродно: ГрГУ, 2020. – С. 79.

Solutions of the Th-C23 dye, which is a derivative of thioflavin T, were studied with a number of solvents with different dielectric constants. Studies of the absorption and fluorescence spectra of Th-C23 with proteins are also presented. Based on the results obtained, the quantum yield was found for all solutions studied.

Плигин Егор Игоревич, магистрант 2 курса физико-технического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, Plogin_EI_22@student.grsu.by.

Научный руководитель – *Маскевич Александр Александрович*, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, amaskevich@grsu.by.

УДК 535.51

Д. В. ПОНКРАТОВ, А. А. ОМЕЛЬЧЕНКО, Н. И. СТАСЬКОВ, А. Б. СОТСКИЙ ДИСПЕРСИОННЫЕ СВОЙСТВА ДЫРОЧНОГО ПОЛУПРОВОДНИКА КДБ12⁴

Решена обратная задача многоугольной спектральной эллипсометрии для неоднородного наноразмерного поверхностного слоя на кремниевой подложке, подвергнутой быстрому термическому отжигу. На основании модели эффективной среды Лорентц – Лоренца получена удовлетворительная корреляция измеренных и рассчитанных эллипсометрических углов при линейном увеличении плотности материала подложки. Это позволило предположить, что легирование кремния бором и быстрый термический отжиг приводят к заметному изменению его дисперсионных характеристик в сравнении с чистым кристаллическим кремнием.

Оптические характеристики кремниевых пластин характеризуют совершенство кристаллической кремния, а также качество и надежность интегральных схем микроэлектроники. Практическое применение находят кремниевые пластины, легированные бором, в частности, пластины марки КДБ12, обладающие дырочной проводимостью. Важнейшим оптическим параметром таких пластин является спектр их комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon_s(\lambda)$, который обычно исследуется методом спектральной эллипсометрии. Неоднозначность представленных в современной литературе результатов для $\epsilon(\lambda)$ можно объяснить неадекватностью используемых при этом дисперсионных и электродинамических моделей структуры. Среди них чаще всего встречается достаточно грубая модель ступенчатой границы раздела воздух – объемный КДБ 12 [1].

В данном сообщении обсуждаются результаты решения обратной задачи спектральной эллипсометрии для пластин КДБ 12, учитывающей наноразмерный переходный слой на границе раздела воздух – полупроводник. Дисперсионные свойства слоя описываются моделью Лорентц – Лоренца

$$\epsilon(\lambda, y) = [\epsilon_s(\lambda)(1 + 2C(y))][\epsilon_s(\lambda)(1 - C(y)) + 2 + C(y)]^{-1}. \quad (1)$$

⁴Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «1.15 Фотоника и электроника для инноваций».

Примем во внимание наличие пустот в материале слоя и нерегулярный характер этих пустот [2]. В (1) $C(y) = -y/d$ – плотность кремния в слое, изменяющаяся от $C(-d) = 1$ на поверхности пластины до $C(0) = 0$ на поверхности слоя, d – толщина слоя. Функция $\varepsilon_s(\lambda)$ определяется путем численного решения уравнения

$$r_p[\theta, \varepsilon_s(\lambda)] / r_s[\theta, \varepsilon_s(\lambda)] = \operatorname{tg}[\Psi(\theta, \lambda)] \exp[i\Delta(\theta, \lambda)], \quad (2)$$

где r_p и r_s – амплитудные коэффициенты отражения плоских волн р- и s-поляризации от структуры, рассчитываемые методом стратификации, Ψ и Δ – экспериментальные поляризационные углы, θ – угол падения света на структуру. Какую-либо конкретную дисперсионную модель для $\varepsilon_s(\lambda)$ уравнение (2) не предполагает. Но корень уравнения (2) при каждом значении длины волны λ будет функцией θ . Это позволяет определить функцию $\bar{\varepsilon}_s(\lambda)$ путем усреднения решения уравнения (2) $\varepsilon_s(\lambda, \theta)$ по θ . Значение d находится в результате минимизации целевой функции

$$I(d) = \sum_{\lambda, \theta} |r_p[\theta, \bar{\varepsilon}_s(\lambda)] / r_s[\theta, \bar{\varepsilon}_s(\lambda)] - \operatorname{tg}[\Psi(\theta, \lambda)] \exp[i\Delta(\theta, \lambda)]|^2. \quad (3)$$

Экспериментально исследована пассивированная пластина КДБ-12 среза <100>. На протяжении (3 ± 1) минут пластина подвергалась химической обработке в растворе плавиковой кислоты. Затем осуществлялся ее быстрый термический отжиг путем облучения пластины световым импульсом в течение 7 с в среде Ar. Температура отжига составляла 1025 °С [3]. Эти действия приводили к образованию на поверхности пластины наноразмерного пассивирующего слоя. Функции $\Psi(\theta, \lambda)$ и $\Delta(\theta, \lambda)$ измерялись на эллипсометре UVISEL 2 в спектральном диапазоне $380 \text{ nm} \leq \lambda \leq 830 \text{ nm}$ при углах падения от 73° до 80° с шагом 1°.

Дисперсионные свойства описанной структуры иллюстрирует рисунок 1. Приведенные данные соответствуют значению $d = 2.04 \text{ nm}$, обеспечившему минимум функции (3).

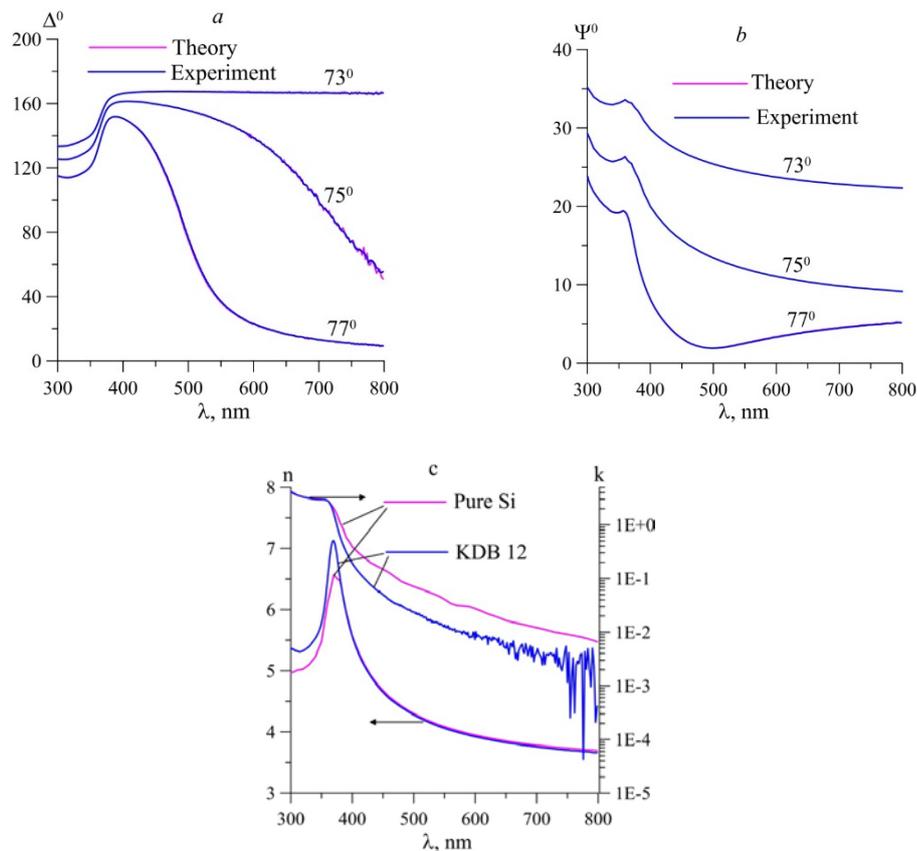


Рисунок 1 – Спектры поляризационных углов (a, b) (теоретические, полученные в результате решения обратной оптической задачи, и экспериментальные спектры визуально практически совпадают) и восстановленные спектры показателей преломления и поглощения КДБ 12 ($n - ik = \varepsilon_s$) (c)

Кривые «pure Si» на рисунке 1с – литературные данные, относящиеся к чистому кристаллическому кремнию [4]. Как следует из рис. 1с, легирование кремния бором приводит к заметному изменению дисперсионных характеристик материала. Это необходимо учитывать, например, при бесконтактной волноводной спектроскопии ультратонких переходных слоев на поверхности кремния [5].

Список литературы

1. Fujiwara, H. Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications / H. Fujiwara. – Japan : John Wiley & Sons, 2007. – 388 p.
2. Модель Лорентц-Лоренца в обратной задаче спектрофотометрии неоднородного слоя / А. Б. Сотский [и др.] // ЖПС. – 2016. – Т. 83, № 5. – С. 809–817.
3. Spectral Ellipsometry as a Method of Investigation of Influence of Rapid Thermal Processing of Silicon Wafers on their Optical Characteristics / V. A. Solodukha [et al.] // Devices and Methods of Measurements. – 2022. – Vol. 13, № 3. – P. 199–207.
4. Palik, E. D. Handbook of Optical Constants of Solids I / E. D. Palik. – Orlando : Academic press, 1985.
5. Метод m-линий при рефлектометрии ультратонких слоев / А. Б. Сотский [и др.] // ЖТФ. – 2024. – Т. 95, вып. 2. – С. 267–277.

The inverse problem of multi-angle spectral ellipsometry for a heterogeneous nanoscale surface layer on a silicon substrate subjected to rapid thermal annealing has been solved. Based on the effective medium model of Lorentz-Lorenz, a satisfactory correlation between the measured and calculated ellipsometric angles was obtained with a linear increase in the density of the substrate material. This suggests that boron doping of silicon and rapid thermal annealing lead to significant changes in its dispersion characteristics compared to pure crystalline silicon.

Понкратов Дмитрий Васильевич, аспирант факультета математики и естествознания, Могилёвский государственный университет имени А. А. Кулешова, Могилёв, Республика Беларусь, d.v.ponkratov@yandex.by.

Омельченко Анна Александровна, инженер 1 категории, ОАО «Интеграл», Минск, Республика Беларусь, anna.omelchenko.13177@mail.ru.

Стаськов Николай Иванович, кандидат физико-математических наук, доцент, научно-исследовательский сектор, Могилёвский государственный университет имени А. А. Кулешова, Могилёв, Республика Беларусь, ni_staskov@mail.ru.

Сотский Александр Борисович, доктор физико-математических наук, профессор, кафедра физики и компьютерных технологий, Могилёвский государственный университет имени А. А. Кулешова, Могилёв, Республика Беларусь, ab_sotsky@mail.ru.

Научный руководитель – *Сотский Александр Борисович*, доктор физико-математических наук, профессор, кафедра физики и компьютерных технологий, Могилёвский государственный университет имени А. А. Кулешова, Могилёв, Республика Беларусь, ab_sotsky@mail.ru.

УДК 621.793.18

А. Н. ПОТЫЛКИН, Е. Г. КУРБАКО

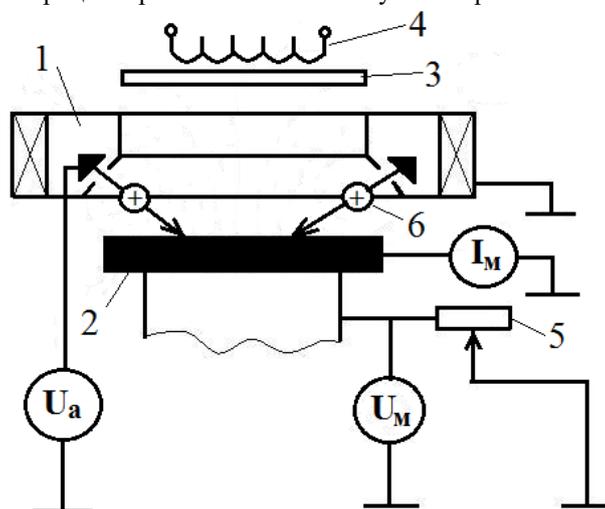
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ РЕАКТИВНЫМ ИОННО-ЛУЧЕВЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ ГРАФИТА

Исследовано влияние температуры подложки, тока и напряжения на мишени на электрофизические и трибологические характеристики фторуглеродных покрытий. Установлено, что нагрев подложки приводит к десорбции фтора из покрытия и к ухудшению характеристик. Повышение скорости нанесения уменьшает десорбцию активного элемента. Наличие напряжения на мишени позволило получить покрытия с более высокими электрофизическими характеристиками, даже при относительно низкой температуре подложки.

Фторуглеродные покрытия используются в качестве оптических покрытий с низким коэффициентом преломления, гидрофобных, антифрикционных, биосовместимых, защитных, химически стойких покрытий [1]. Также перспективно применять такие покрытия для межслойных диэлектриков из-за их низкой диэлектрической проницаемости и высокой электрической прочности [2]. Реактивное ионно-лучевое распыление с использованием пучков ионов химически активных газов является одним из перспективных методов нанесения [3]. Для управления электрофизическими, оптическими и механическими свойствами формируемых слоев необходимо изменять энергию, величину и состав потока осаждаемых частиц. Также необходимо обеспечить эффективное химическое взаимодействие между атомами материала мишени и ионами, атомами и молекулами реактивного газа [4]. Этого можно достичь путем увеличения энергии первичных ионов или повышением температуры конденсации.

В данной работе будет исследовано влияние температуры подложки, тока и напряжения на мишени на электрофизические и трибологические характеристики фторуглеродных покрытий.

Формирование фторуглеродных тонкопленочных слоев осуществляли путём реактивного ионно-лучевого распыления в среде аргона и хладона-218 мишени из уплотненного графита АВР ГУ-48-20-86-76 на установке вакуумного напыления УРМ 3.279.017. Остаточный вакуум составлял $2,3 \cdot 10^{-3}$ Па. Парциальное давление хладона составляло $5,0 \cdot 10^{-2}$ Па. Плёнки формировались на подложках из кремния. Ускоряющее напряжение U_a составляло 3 кВ. В процессе нанесения варьировались температура подложки, ток мишени I_M и напряжение на мишени U_M . Упрощенная схема процесса реактивного ионно-лучевого распыления приведена на рисунке 1.



1 – ионный источник; 2 – мишень из графита; 3 – подложка; 4 – нагреватель;
5 – переменный резистор; 6 – первичный ионный пучок

Рисунок 1 – Упрощённая схема реактивного ионно-лучевого распыления

При реактивном ионно-лучевом распылении необходимо максимально интенсифицировать процесс химического взаимодействия между распыленным материалом мишени и активным рабочим газом. Это можно осуществить путем дополнительной ионизации, как атомов мишени, так и рабочего газа плазменным разрядом. Такой разряд формируется между подложкой и мишенью, если на последней имеется положительный потенциал, который создается путем заземления мишени через переменный резистор.

Электрофизические параметры пленок (диэлектрическая проницаемость ϵ , тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$, удельное объемное сопротивление ρ_v) определялись путем измерения характеристик структуры металл/диэлектрик/металл (МДМ). Металлические контакты диаметром 300 мкм формировались путем ионно-лучевого распыления через маску пленки никеля толщиной $\sim 0,3$ мкм. Емкость, сопротивление и $\text{tg}\delta$ данной структуры измеряли с помощью прибора Е7-20 на частоте 1 МГц. Коэффициент трения покрытий измерялся с помощью трибометра МТ-25 возвратно-поступательного типа. Индентором являлся шарик из стали ШХ15 радиусом 4 мм. Нагрузка на индентор составляла 50 мН, скорость перемещения индентора 4–7 мм. Режимы нанесения покрытий и результаты измерений характеристик фторуглеродных покрытий представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Режимы нанесения покрытий и результаты измерений характеристик фторуглеродных покрытий

| № обр. | I_M , мА | $T_{пл}$, К | U_M , В | ϵ | $\text{tg}\delta$ | ρ_v , Ом·м | k |
|--------|------------|--------------|-----------|------------|-------------------|------------------|------|
| 1 | 50 | 473 | – | 4,4 | 0,06 | $5,4 \cdot 10^4$ | 0,85 |
| 2 | 50 | 523 | – | 4,2 | 0,07 | $6,0 \cdot 10^4$ | 0,65 |
| 3 | 50 | 573 | – | 3,9 | 0,06 | $7,2 \cdot 10^4$ | – |
| 4 | 50 | 423 | – | 3,7 | 0,07 | $6,6 \cdot 10^4$ | – |
| 5 | 75 | 473 | – | 2,0 | 0,07 | $1,4 \cdot 10^5$ | 0,51 |
| 6 | 75 | 523 | – | 1,9 | 0,07 | $8,7 \cdot 10^4$ | 0,40 |
| 7 | 75 | 573 | – | 3,1 | 0,07 | $7,3 \cdot 10^4$ | 0,72 |
| 8 | – | 423 | 86 | 1,5 | 0,07 | $1,8 \cdot 10^5$ | 0,55 |

Анализ полученных данных показывает, что при токе на мишени 50 мА повышение температуры подложки с 423 до 523 К приводит к росту диэлектрической проницаемости, снижению удельного объемного сопротивления и росту коэффициента трения, что можно объяснить десорбцией фтора из покрытия. В то же время тангенс угла диэлектрических потерь практически не изменялся. При $I_m = 75$ мА скорость роста покрытия увеличивается. Это снижает уровень потери фтора и приводит к уменьшению ϵ до 1,9, росту ρ_v и улучшению трибологических параметров. При наличии положительного потенциала на мишени были получены покрытия с более высокими электрофизическими характеристиками, даже при относительно низкой температуре подложки 423 К, что свидетельствует об эффективном взаимодействии с фтором и углеродом.

Список литературы

1. Телеш, Е. В. Формирование фторуглеродных защитных оптических покрытий / Е. В. Телеш, Е. В. Шевчик, А. Н. Потылкин // Приборостроение – 2023 : материалы 16-й междунар. науч.-техн. конф. (Минск, 15–17 нояб. 2023 г.) / Белорус. нац. техн. ун-т. – Минск, 2023. – С. 280–281.
2. Murarka, S. P. Low dielectric constant materials for interlayer dielectric application / S. P. Murarka // Solid State Technology. – 1996. – № 3. – P. 83–89.
3. Потылкин, А. Н. Оптические и механические характеристики фторуглеродных покрытий, полученных реактивным ионно-лучевым распылением мишени из графита / А. Н. Потылкин // Электронные системы и технологии : сб. материалов 59-й науч. конф. аспирантов, магистрантов и студ. БГУИР. – С. 531–533.
4. Телеш, Е. В. Формирование фторуглеродных покрытий реактивным ионно-лучевым распылением мишени из графита / Е. В. Телеш, А. Н. Потылкин // Актуальные проблемы физики, электроники и энергетики [Электронный ресурс] : электрон. сб. ст. I междунар. науч.-практ. конф., Новополоцк, 27–28 окт. 2022 г. / Полоцк. гос. ун-т им. Евфросинии Полоцкой. – Новополоцк, 2023. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – С. 157–161.

The influence of substrate temperature, current and voltage on the target on the electrical and tribological characteristics of fluorocarbon coatings has been studied. It has been established that heating the substrate leads to desorption of fluorine from the coating and to a deterioration in performance. Increasing the deposition rate reduces the desorption of the active element. The presence of voltage on the target made it possible to obtain coatings with higher electrical characteristics, even at a relatively low substrate temperature.

Потылкин Андрей Николаевич, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, potylkin.andrey@mail.ru.

Курбако Егор Григорьевич, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, kurbakoe@list.ru.

Научный руководитель – *Телеш Евгений Владимирович*, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, etelesh@bsuir.by.

УДК 535.391

Д. А. РУСТЬ

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ФОНОВОГО ГАЗА НА КАЧЕСТВО ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ

С помощью метода проекции полос и визуальных оптических методов исследованы рельеф и поверхностная структура кратеров, образующихся в металлах при миллисекундном лазерном воздействии при давлении окружающего образца газа $10^{-1} - 10^{-5}$ Па.

Целью данной работы является исследование формирования рельефа поверхности металлов при действии на их поверхность лазерного излучения с различными параметрами при различном давлении окружающего образца газа, а также выявление факторов, определяющих особенности рельефа области лазерного разрушения. Изучение данных вопросов необходимо как для выбора наиболее эффективных режимов лазерной обработки материалов, так и для создания новых, более современных методов диагностики и контроля за лазерной обработкой материалов.

Для изучения развития необратимо изменённой зоны в твердых телах, подвергшихся лазерному воздействию, были выбраны теневые и интерференционные методы исследования оптических неоднородностей. Их основные преимущества при данных исследованиях заключались в следующем: оптические методы не вводят вредных возмущений в исследуемое пространство и не вызывают изменения физических свойств среды; они обладают большой чувствительностью; дают возможность одновременно исследовать всё пространство, занятое изучаемым явлением; их успешно можно применять для исследования нестационарных быстропротекающих явлений.

Проведенные исследования показали, что поверхностная структура и рельеф кратера, полученного при различных давлениях окружающего газа, различны.

Кратер, полученный при воздействии лазерного излучения на образец при атмосферном давлении ($P = 10^5$ Па) имеет внешние наплавы расплавленного и застывшего металла (буртики), на которых по направлению ярко выраженных выбросов, связанных с распределением освещения, в пятне фокусировки лазерного излучения, находятся крупные капли с размерами $\sim 0,3$ мм. С уменьшением давления фонового газа направление выбросов становятся размытыми, т.е. отсутствуют ярко выраженные выбросы. Появляется и увеличивается обожжённая зона на поверхности необлученного металла. При давлении ($P = 10^{-1}$ Па) капли металла, находящихся вне кратера уменьшаются до размера $\sim 0,05\text{--}0,08$ мм, сам кратер при $P < P_0$ имеет четкую внешнюю границу практически без буртиков. Внутренняя часть зоны разрушения представляет собой шероховатую, как бы испещренную трещинами поверхность внутри наблюдаются капли размером $< 0,01$ мм ($P = 10^{-1}$ Па).

При $P = P_0$ внутренняя часть кратера имеет гладкую, хорошо оплавленную почти зеркальную поверхность, рельеф передает пространственную структуру лазерного излучения. Также наблюдаются мелкие капли $\sim 0,01\text{--}0,02$ мм, очевидно раздробленные самим воздействием излучения. Площади кратеров при $P = P_0$ и $P = 10^{-1}$ Па практически одинаковы и определяются диаметром пятна фокусировки. Глубины кратеров при различных давлениях отличаются.

Максимальная глубина кратера при атмосферном давлении и воздействующей энергии 20 Дж, площадь пятна фокусировки 4 мм^2 составляла 0,3 мм, а при давлении 10^{-1} Па и тех же параметрах $\sim 0,25$ мм. Соответственно различны и их объёмы; они составляют $\sim 1\text{ мм}^3$ (P_0) и 0,8 мм (P). Интересная картина наблюдается при рассмотрении защитного стекла, помещенного между образцом и фокусирующей системой, для предохранения последней от попадания каплей расплавленного металла и обжигания плазменным факелом.

При давлении 10^{-1} Па стекло практически однородно тонировано, т.е. на нём распылен тончайший слой металла мишени. При детальном рассмотрении напыление имеет вид практически сливающихся, различных по краям и различно ориентированных лучей, направление которых схожи с направлением выбросов крупных капель, находящихся на поверхности мишени при атмосферном давлении. При приближении стекла к мишени видно, что разлет напыляемого металла происходит по выпуклой параболической траектории. Кроме того, на близком расстоянии от мишени на стекле периодически наблюдаются мелкие $\sim 0,01$ мм капли металла. С ростом давления напыление становится более прозрачным, увеличивается число капель на стекле, и при $P = P_0$ лишь видны редкие капли выбросов размером 0,02–0,05 мм.

На наш взгляд, полученные экспериментальные результаты могут свидетельствовать о следующем механизме формирования кратера. При действии светового излучения на образец находящийся при атмосферном давлении, металл плавится, и часть его выбрасывается под действием давления образовавшихся паров. Поскольку процесс этот наиболее интенсивен на тех участках облучаемой поверхности, где градиент освещенности максимален, что, в свою очередь определяется распределением освещенности по пятну фокусировки, направление лучей внешней зоны оказывается определенным.

Из сформировавшейся ванны расплава, при наличии в плазменном факеле градиента давления, достигающего $\sim 10^6$ Па и направленного от поверхности мишени, некоторое количество жидкого металла вытекает и при затвердевании образует буртики.

При пониженном давлении окружающего образец газа, из-за отсутствия противодействия воздуха скорость разлета плазменного факела в направлении лазерного луча существенно больше, плазма менее плотная и она оказывает гораздо меньшее давление на ванну расплава, практически не выдавливая оттуда металл. Отсюда различие кратера, и в его глубине.

Таким образом, установлены существенные различия формирования кратеров в ходе миллисекундного лазерного воздействия на металлы при различных давлениях окружающего образец газа. Показано, что эти различия объясняются протеканием плазмодинамических процессов у поверхности облучаемого образца.

Список литературы

1. Васильев, С. В. Изменения кристаллической структуры металлов в ходе их лазерной обработки / С. В. Васильев, Н. Г. Валько, А. Ю. Иванов, А. Л. Ситкевич // Инженерно-физический журнал. – 2022. – Т. 95, № 3. – С. 835–843.
2. Васильев, С. В. Развитие пароплазменного облака при лазерном воздействии на образец, находящийся в жидкости / С. В. Васильев, А. Ю. Иванов, А. В. Копыцкий, А. Л. Ситкевич // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2021. – Т. 66, № 2. – С. 202–211.

The strip projection method and optic methods have been applied to study the relief and surface structure of craters appearing on the surfaces of metals during the laser treating when the pressure of a surrounding gas was $10^{-1} - 10^{-5}$ Pa.

Рустъ Дмитрий Андреевич, студент 2-го курса, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, s.vasilijev@grsu.by.

Научный руководитель – *Васильев Сергей Валерьевич*, кандидат физико-математических наук, доцент, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, s.vasilijev@grsu.by.

УДК 576.32.36

Е. В. САК, Д. В. ГРИГОРЬЕВА, И. В. ГОРУДКО

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА РАЗЛИЧНОЙ ФОРМЫ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ЭРИТРОЦИТОВ К НОСИ-ИНДУЦИРОВАННОМУ ГЕМОЛИЗУ

Установлено, что наночастицы селена в виде сфер и стержней не проявляли гемолитической активности. Кроме того, данные наночастицы ингибировали НОСІ-индуцированный гемолиз эритроцитов, при этом более выраженный эффект оказывали наночастицы селена в форме стержней. Полученные результаты свидетельствуют о хорошей совместимости наночастиц селена различной формы с эритроцитами крови человека.

Уникальные свойства наночастиц (НЧ) и наноматериалов и перспективы их практического использования являются предметом многочисленных исследований [1]. Среди основных направлений применений можно выделить электронику, биологию, химическую фармацевтику, а также медицину. Селен является жизненно важным микроэлементом для здоровья человека и животных; он входит в состав таких важных белков, как селенопротеины и селенсодержащие глутатионпероксидазы. В настоящее время активно исследуются возможности применения НЧ данного элемента в биомедицинских исследованиях [2]. НЧ селена обладают рядом уникальных свойств, таких как низкая токсичность, высокая абсорбционная способность, повышенная устойчивость и многие другие, определяющих использование полученных наноматериалов в различных областях. Исследования показывают, что НЧ селена обладают высокой антимикробной активностью в отношении различных микроорганизмов, а также антиоксидантной активностью, что открывает перспективы разработки на их основе средств, направленных на борьбу с инфекциями. Кроме того, у НЧ выявлены противоопухолевая активность и способность выступать в качестве нейропротекторов. Показано, что НЧ селена оказывают менее выраженный токсический эффект по сравнению с диоксидом селена и другими его соединениями [3]. Стоит отметить, что традиционно в биомедицинских исследованиях используют сферические НЧ различного происхождения из-за простоты их приготовления; кроме того, сферические НЧ имеют большую удельную площадь поверхности. Однако существуют предпосылки для разработки новых, более сложных форм наноструктур для увеличения их терапевтического потенциала. Было показано, что относительная биодоступность стержневых НЧ для загрузки лекарственной системы значительно выше, чем у сферических. Также выявлено, что из стержнеобразных НЧ селен высвобождается медленнее, тем самым обеспечивая пролонгированный эффект. В связи с этим актуальным является исследование влияния НЧ на структурно-функциональные свойства клеток в зависимости от их физико-химических свойств. Эритроциты – доминирующая группа клеток крови, основными функциями которых являются перенос кислорода от легких к тканям и углекислого газа от тканей к легким. Они являются простой модельной клеточной системой для исследования цитотоксических эффектов различных соединений. Основной целью данной работы является сравнение влияния НЧ селена в сферической и стержнеобразной форме на НОСІ-индуцированный гемолиз.

В работе использовалась донорская кровь, стабилизированная 109 мМ цитратом натрия, полученная из РНПЦ «Трансфузиологии и медицинских биотехнологий» (Минск, Беларусь). Эритроциты выделялись путем центрифугирования крови в фосфатно-солевом буфере (ФСБ: 137 мМ NaCl, 2,7 мМ KCl, 8,7 мМ Na₂HPO₄, 1,5 мМ KH₂PO₄, pH 7,4) в течение 10 мин. при 450 g. Отмытые эритроциты переводились в ФСБ, содержащий 2 мг/мл глюкозы, и хранились в холодильнике в течение 6–8 ч. НЧ селена сферической и стержнеобразной форме были получены методом лазерной абляции в деионизированной воде [4].

Цитотоксичность НЧ селена определяли по влиянию на гемолиз, который оценивали по спектрам поглощения гемоглобина в супернатантах эритроцитов. Эритроциты (4×10⁷ кл/мл) в ФСБ, содержащем 1 мМ CaCl₂ и 0,5 мМ MgCl₂, инкубировали с различными концентрациями (1–10 % по объему) НЧ селена сферической и стержнеобразной формы в течение 1 ч при 37 °С. Затем эритроциты осаждались центрифугированием при 1800 g и промерялись спектры поглощения надосадочной жидкости на спектрофотометре РВ 2201 (Солар, Минск, Беларусь). В качестве положительного контроля использовалась дистиллированная вода. Анализировалась оптическая плотность образцов на длинах волн 540 и 576 нм. Для количественного определения доли ге-

молизированных клеток использовали соотношение $\frac{D_i}{D_{H_2O}}$, где D_i – показатель оптической плотности i -го образца на длине волны 540 нм, D_{H_2O} – показатель оптической плотности гемолизированного водой образца на длине волны 540 нм.

Также было изучено влияние НЧ селена сферической и стержнеобразной формы на НОСІ-индуцированный гемолиз эритроцитов. Для этого к эритроцитам (4×10⁷ кл/мл) в ФСБ, содержащем 1 мМ CaCl₂ и 0,5 мМ MgCl₂, вносили НЧ в различной концентрации (1–10 % по объему), инкубировали в течение 5 мин. при 37 °С, после чего добавляли НОСІ (200 мкМ) и регистрировали изменение величины светопропускания на длине волны 620 нм на спектрофотометре РВ 2201 (Солар, Минск, Беларусь). В качестве показателей, количе-

ственно характеризующих НОСІ-индуцированный гемолиз, использовали степень гемолиза (T_{\max}) – максимальное изменение величины светопропускания и скорость гемолиза (v) – тангенс угла наклона линейного участка кинетической кривой.

Как видно из данных, представленных на рисунке 1, НЧ селена в виде сфер и в виде стержней не оказывали какого-либо выраженного цитотоксического действия на эритроциты – ни для одной из используемых концентраций НЧ селена процент гемолизированных клеток достоверно не отличался от данного показателя в контроле.

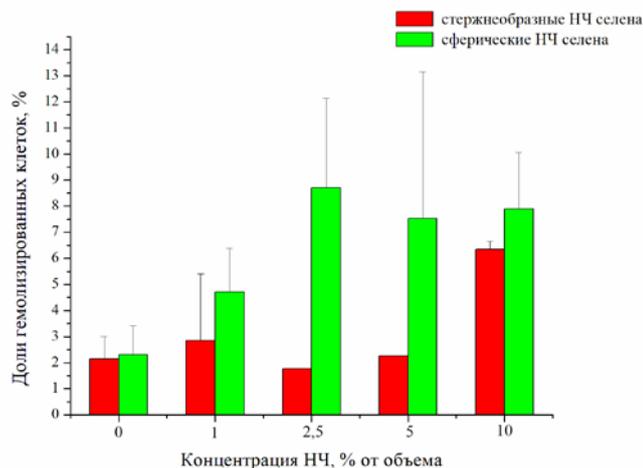


Рисунок 1 – Зависимость доли гемолизированных эритроцитов от концентрации стержнеобразных и сферических НЧ селена

Поскольку в литературе есть упоминания [3] об антиоксидатных эффектах НЧ селена, далее нами было исследовано влияние НЧ селена сферической и стержнеобразной формы на гемолиз эритроцитов, индуцированный НОСІ. На рисунке 2 представлены типичные кинетические кривые НОСІ-индуцированного гемолиза при наличии и отсутствии НЧ селена. Как можно заметить, в присутствии НЧ селена стержнеобразной формы НОСІ-индуцированный гемолиз эритроцитов идет медленнее. Из анализа количественных параметров, характеризующих гемолиз (степень и скорость гемолиза), следует заключение, что НЧ селена стержнеобразной и сферической формы концентрационно-зависимым образом ингибируют НОСІ-индуцированный гемолиз эритроцитов (рисунок 3а и б). Необходимо отметить, что ингибирующий эффект стержнеобразных НЧ селена выражен сильнее, чем аналогичный эффект сферических частиц. Это может быть связано с тем, что отношение площади поверхности к объему у наностержнеобразной формы выше, чем у наносферической.

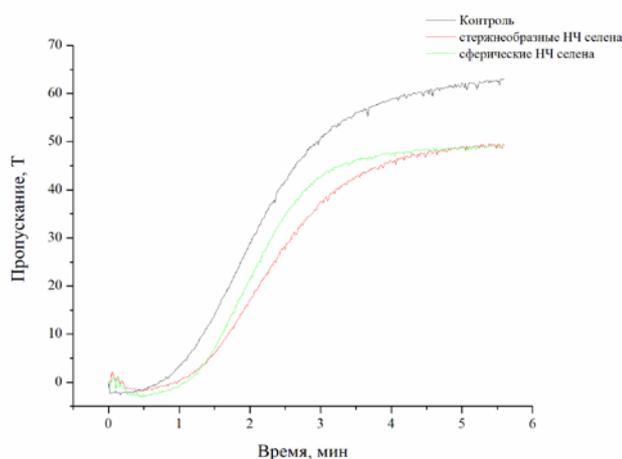
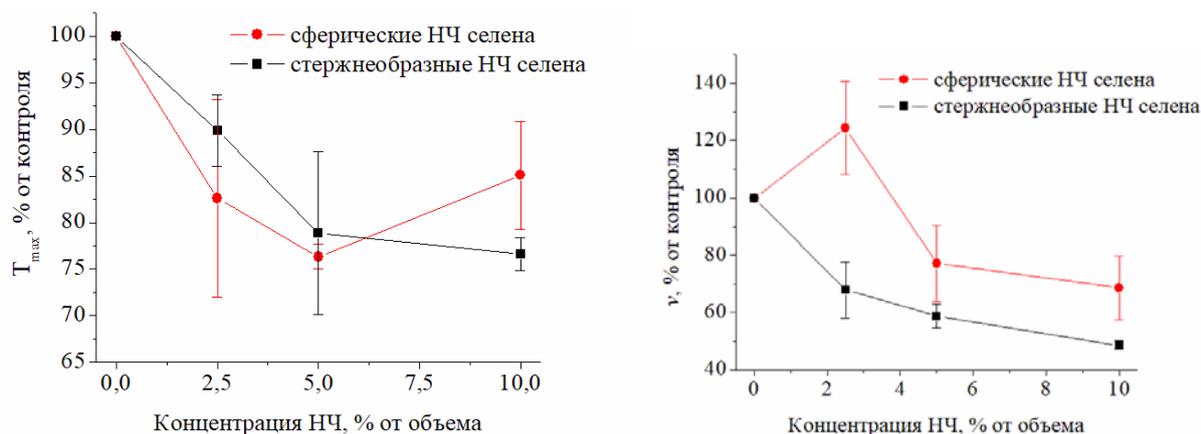


Рисунок 2 – Типичные кинетические кривые НОСІ-индуцированного гемолиза в отсутствие и в присутствии НЧ селена



а и б – зависимость степени (T_{max}) (а) и скорости (v) (б) НОСІ-индуцированного гемолиза эритроцитов от концентрации сферических и стержнеобразных НЧ селена. Эффекты выражены в % от контроля (в отсутствии тестируемых НЧ селена).

Рисунок 3 – Влияние сферических и стержнеобразных НЧ селена на НОСІ-индуцированный гемолиз эритроцитов

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что НЧ селена в форме наностержней так же, как и в форме наносфер не обладают цитотоксичностью по отношению к эритроцитам. Кроме того, НЧ селена в сферической и стержнеобразной форме проявляют стабилизирующее действие на эритроциты, ингибируя НОСІ-индуцированный гемолиз эритроцитов. Следовательно, дальнейшая разработка НЧ селена в анизотропной форме представляется перспективной для биомедицинских применений.

Список литературы

1. Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in Europe and the world / F. Piccinno [et al.] // J. Nanopart. Res. – 2012. – Vol. 14. – P. 1109.
2. Freitas, R. A. Jr. What is nanomedicine? / R. A. Jr. Freitas // Nanomedicine. – 2005. – Vol. 1, № 1. – P. 2–9.
3. Antioxidant and cytotoxic effect of biologically synthesized selenium nanoparticles in comparison to selenium dioxide / H. Forooutanfar [et al.] // J. Trace Elem. Med. Biol. – 2014. – Vol. 28, № 1. – P. 75–79.
4. Laser-induced optical breakdown of an aqueous colloidal solution containing terbium nanoparticles: the effect of oxidation of nanoparticles / S. V. Gudkov [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2022. – Vol. 126, № 30. – P. 5678–5688.

Based on the data obtained, we can conclude that selenium nanoparticles in the form of nanorods, as well as in the form of nanospheres, do not have cytotoxicity. In addition, selenium nanoparticles in spherical and rod-shaped forms inhibit НОСІ-induced hemolysis of erythrocytes, rod-shaped selenium nanoparticles having a more pronounced effect. The results obtained indicate good compatibility of selenium nanoparticles of various shapes with human red blood cells.

Сак Екатерина Владимировна, Белорусский государственный университет, физический факультет, Минск, Республика Беларусь, sak.ekaterina.w@gmail.com.

Григорьева Дарья Владимировна, кандидат биологических наук, доцент, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, dargr@tut.by.

Научный руководитель – Горудко Ирина Владимировна, кандидат биологических наук, доцент, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, irinagorudko@gmail.com.

УДК 66.92.95

А. Л. СТАРЦЕВА, П. В. ЛИТОШИК

СТОЙКОСТЬ К ОКИСЛЕНИЮ СПЛАВОВ Ti-Me (Me = Al, V, Zr, Mo)

Проведен фазовый анализ, определены физико-механические характеристики и стойкость к окислению на воздухе сплавов Ti-Me (Me = Al, V, Zr, Mo) при температурах 300 и 500 °С. Качественный фазовый анализ проводился методом рентгеноструктурного анализа (РСА), измерения твердости проводились на микротвердомере. Морфология поверхности была изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и металлографического микроскопа. Установлено, что в результате термического отжига в течение одного часа при температуре 500 °С концентрация кислорода в поверхностном слое увеличилась до 29 ат. %, одновременно с этим происходит фор-

мирование дополнительных оксидных фаз (Ti_x , где $33 < x < 86$ ат. %). При этом микротвердость и коэффициент трения сплавов Ti-Me (Me = Al, V, Zr, Mo) остались в пределах своих начальных значений.

В настоящее время наноструктурные покрытия находят широкое применение для защиты поверхности изделий и инструмента, подвергающегося одновременному воздействию повышенных температур, агрессивных сред и различным видам износа [1]. Это, прежде всего, режущий и штамповый инструмент, прокатные валки, детали авиационных двигателей, газовых турбин и компрессоров, подшипники скольжения, сопла для экструзии стекла и минерального волокна и др. Современныетенденции ужесточают требования к упрочняющим покрытиям, прежде всего, по следующим показателям: твердость на уровне 30–40 ГПа, жаростойкость от 1000°C и выше, низкий коэффициент трения.

Отдельно стоит отметить возрастающую в этих условиях роль термической стабильности структуры покрытия и отсутствие диффузии, как со стороны материала подложки, так и со стороны обрабатываемого материала. К наиболее износостойким покрытиям следует отнести нитридные системы, содержащие Cr [2], такие как (Ti, Cr)N, (Cr, Al)N и (Cr,Ta)N в связи с хорошей износостойкостью нитрида хрома. В качестве одного из многообещающих покрытий интенсивно исследовался нитрид алюминия хрома (CrAlN) [3; 4]. Данный нитрид обладает высокой термической стойкостью, хорошими трибологическими свойствами и высокой твердостью. Было обнаружено, что покрытие CrAlN в процессе окисления образует защитные слои как Al_2O_3 , так и Cr_2O_3 на поверхности при высоких температурах, предотвращая дальнейшую диффузию кислорода в объем покрытия и тем самым повышая температуру окисления материала до 900 °C [5]. Таким образом, CrAlN может быть многообещающим кандидатом для эксплуатации при высоких температурах. Поскольку покрытия CrAlN наносятся на титан-алюминиевые сплавы, важно изучить свойства этих сплавов при высоких температурах.

Титан и его сплавы широко используются в аэрокосмической промышленности благодаря их исключительному соотношению прочности к весу, высокой твердостью и хорошей стойкости окислению. Ti-Me (Me = Al, V, Zr, Mo) являются одними из наиболее важных и широко используемых титановых сплавов благодаря своим оптимальным комплексным механическим свойствам. Свойства титановых сплавов в значительной степени коррелируют с изменением микроструктуры в результате обработки и последующей термообработки [6].

Данное исследование было проведено с целью изучить стойкость к окислению и трибологические свойства сплавов на основе титана и алюминия для дальнейшего нанесения защитных покрытий Cr–Al–N (O). В работе исследуется образец сплава Ti-Me (Me = Al, V, Zr, Mo), в дальнейшем 5-1. Элементный состав образца 5-1 приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Элементный состав образца 5-1 до окисления и после часового отжига при 300 и 500 °C, измеренное методом РСМА

| Температура, °C | Элементный состав, ат. % | | | | | |
|-----------------|--------------------------|-------|------|------|------|-------|
| | Al | Ti | V | Zr | Mo | O |
| 24 | 12,59 | 83,36 | 2,09 | 1,22 | 0,74 | – |
| 300 | 8,91 | 75,33 | 1,74 | 0,96 | 0,70 | 12,22 |
| 500 | 7,66 | 60,69 | 1,28 | 0,75 | 0,61 | 29,01 |

Преобладающим лигирующим элементом в сплаве исследуемого образца является Al, концентрация других лигирующих элементов не превышает 2 ат. %. Отжиг при температуре 500 °C приводит к росту в приповерхностных слоях процентного содержания кислорода до 29 ат. %, что привело к формированию дополнительных оксидных фаз (Ti_x , где $33 < x < 86$ ат. %). Согласно фазовой диаграмме бинарной системы Ti-O [7], при данной температуре и указанных концентрациях кислорода образуется оксид.

Рентгеноструктурный анализ (рисунок 1) образца 5-1 был проведен на рентгеновском дифрактометре RigakuUltimalV с диапазоном измерений 20–90 град., угол съемки – 1 град. с шагом 0,05 град. Съемка проводилась в медном излучении с длиной волны $\lambda = 0,15405$ нм. Как показали результаты рентгеноструктурных исследований сплава, при повышении температуры отжига до 500 °C формируется оксид с плоскостями (110), (112).

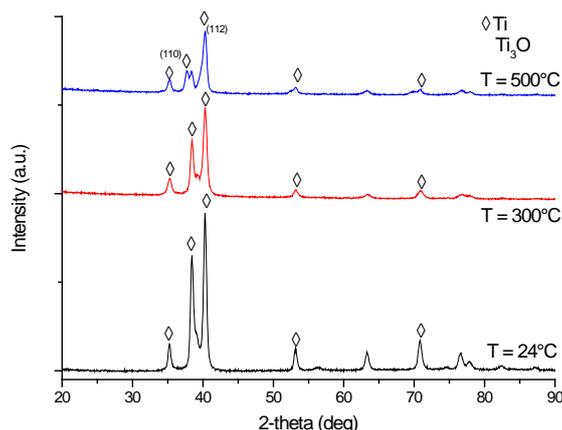


Рисунок 1 – Рентгенограммы образца 5-1 до окисления и после часового отжига при 300 и 500 °С

На рисунке 2 приведены результаты измерений твердости методом Виккерса при разных нагрузках (0,50 и 1 N) до и после отжига при 300 и 500 °С: твердость в пределах ошибки при 1 N остается на уровне своего значения при начальной температуре. Повышение твердости при более меньших нагрузках является следствием предварительной механико-деформационной обработки сплава.

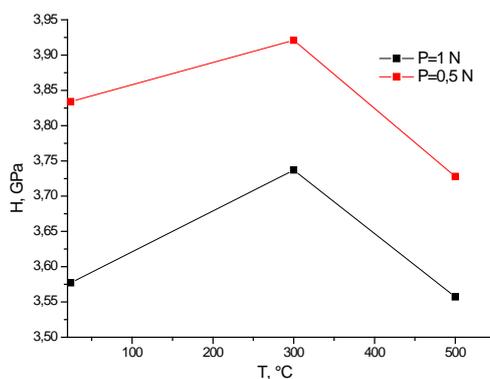


Рисунок 2 – График зависимости твердости образца 5-1 от температуры окисления на воздухе при различных нагрузках P (режим сухого трения, нагрузка 0,50 и 1 Н)

В данной работе был проведен анализ трибологических характеристик сплава Ti-Me (Me = Al, V, Zr, Mo) исходного состояния и после термической обработки при температурах 300 и 500 °С (рис. 3). Как видно из полученных результатов, значение коэффициента трения находится в пределах своего значения ($\mu = 0,55$ как для исходного образца, так и для образцов, подвергнутых термическому отжигу, что свидетельствует о стабильности трибологических свойств.

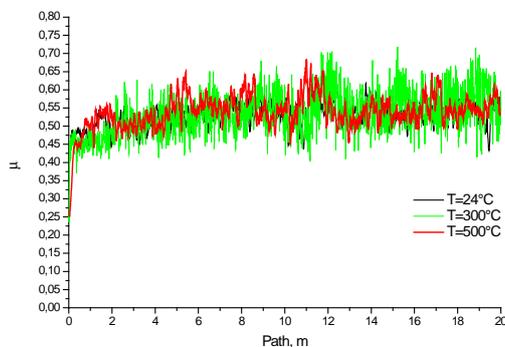


Рисунок 3 – График зависимости коэффициента трения образца 5-1 от пути трения до окисления и после часового отжига при 300 и 500 °С

На рисунке 4 приведены профилограммы треков после пути износа длиной 20 м. Методом усреднения значений по 5 графикам измерений глубины трека до и после отжига при 300 °С были получены значения площади сечений трека, которые составили: 14,28 у. е. до отжига и 12,77 у. е. после часового отжига при 300 °С. Из полученных данных следует, что при отжиге площадь сечения трека уменьшается, свидетельствуя о повышении износостойкости исследуемого сплава.

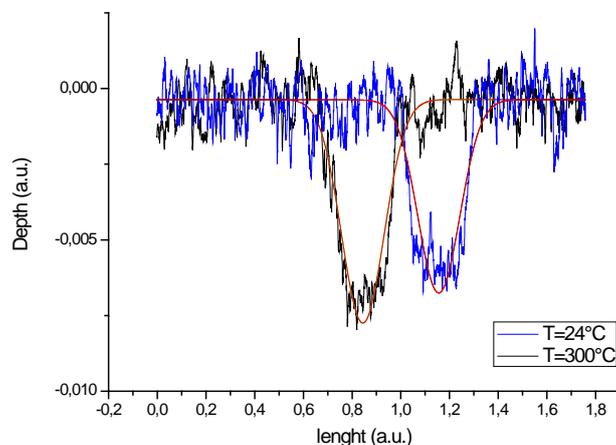


Рисунок 4 – Профилограмма треков износа образца 5-1 до окисления и после часового отжига при 300 и 500 °С

Данный сплав Ti-Me (Me = Al, V, Zr, Mo) сохраняет свои механико-трибологические свойства при повышенных температурах, однако подвержен окислению при температуре 500 °С. Для практического использования титанового сплава (700 °С и выше) необходимо нанести дополнительные термобарьерные защитные покрытия.

Список литературы

1. Abukhshim, N. A. Heat generation and temperature prediction in metal cutting: A review and implications for high speed machining / N. A. Abukhshim, P. T. Mativenga, M. A. Sheikh // International Journal of Machine Tools & Manufacture. – 2006. – Vol. 46. – P. 782–800.
2. Особенности фазообразования покрытий (Cr, Al) N, осаждаемых с использованием плазмы вакуумно-дугового разряда / Ю. А. Харлан [и др.] // Современные методы и технологии создания и обработки материалов : сб. науч. тр. В 3 кн. Кн. 1. Материаловедение / редкол.: В. Г. Залесский (гл. ред.) [и др.]. – Минск : ФТИН АН Беларуси, 2018. – С. 215–223.
3. A comparative study of reactive direct current magnetron sputtered CrAlN and CrN coatings / C. Harish [et al.] // Surface & Coatings Technology. 201 (2006) 2193–2201.
4. Chemical and mechanical stability of air annealed cathodic arc evaporated CrAlON coatings / Eluxka Almandoz [et al.] // Journal of Applied Physics. 113(8) (2013) 083512.
5. Yu, C. Y. Tribological behaviour of CrAlN coatings at 600 °C / C. Y. Yu, S. B. Wang, T. B. Li, Z. X. Zhang // Surface Engineering. 29(4) (2013) 318–321.
6. Auffredic, J. P. Remarquessur le diagramme de phases Ti-Zr: Étudemicrocalorimétrique de la transition $\alpha\rightleftharpoons\beta$ / J. P. Auffredic, E. Etchessahar, J. Debuigne // Journal of the Less Common Metals. – 1982. – Vol. 84. – P. 49–64.
7. Лучинский, Г. П. Химия титана / Г. П. Лучинский. – М. : Изд-во «Химия», 1971. – 471 с.

A phase analysis was carried out, the physical and mechanical characteristics and resistance to oxidation in air of Ti-Me alloys (Me = Al, V, Zr, Mo) at temperatures of 300 and 500 °C were determined. Qualitative phase analysis was carried out by X-ray diffraction analysis (XRD), hardness measurements were carried out on a microhardomer. Surface morphology was studied using scanning electron microscopy (SEM), X-ray spectral microanalysis (XMA) and metallographic microscope. It was found that as a result of thermal annealing for one hour at a temperature of 500 °C, the oxygen concentration in the surface layer increased to 29 at. %, at the same time, additional oxide phases are formed (Ti_x, where 33 < x < 86 at. %). At the same time, the microhardness and coefficient of friction of Ti-Me alloys (Me = Al, V, Zr, Mo) remained within their initial values.

Старцева Александра Леонидовна, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, StartsevaAlexandra@mail.ru.

Литошик Павел Валерьевич, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, litoshikp@gmail.com.

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

УДК 621.315.592

В. С. СТАСЮК

СМАЧИВАЕМОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ КОМПРЕССИОННЫМИ ПЛАЗМЕННЫМИ ПОТОКАМИ

Изучено влияние воздействия компрессионных плазменных потоков на смачиваемость поверхности меди дистиллированной водой. Исследованы изменения морфологии, фазового состава и параметра R_a шероховатости поверхности меди после высокоэнергетического воздействия. Установлено, что обработка компрессионными плазменными потоками способствует повышению гидрофобности поверхности.

В научно-технической деятельности медь и сплавы на ее основе широко используются в конструкционных материалах. Немаловажным аспектом научно-технической деятельности является обеспечение экологических требований, что связано с улучшением качества жизни. Одним из решений проблем загрязнения атмосферы, запыленности воздуха, химических и бактериальных выбросов является применение специальных материалов. Самым эффективным способом является создание инновационных самоочищающихся материалов, к ним относятся медь и ее сплавы. В настоящее время одним из активно развивающихся способов модификации поверхностного слоя материалов является обработка компрессионным плазменным потоком. Целью данной работы является рассмотрение особенностей структуры меди, характеристик поверхности данного металла и исследование отклика этого материала на обработку компрессионными плазменными потоками. Особое внимание уделено свойству смачиваемости.

В качестве объектов исследования использовались образцы меди, представляющие собой небольшие параллелепипеды. Модифицирование поверхности осуществлялось воздействием компрессионных плазменных потоков (КПП), генерируемых с помощью магнитоплазменного компрессора компактной геометрии в остаточной атмосфере азота (давление остаточной атмосферы 3 Торр) с величиной напряжения на системе конденсаторов 4,5 кВ. Расстояние между поверхностью образца и срезом электрода разрядного устройства составляет 12 см. Обработка осуществлялась воздействием 1 импульса КПП. Для удобства представления экспериментальных результатов далее образцам присвоены следующие названия: М1 – обработанный КПП в указанном выше режиме, М2 – образец в исходном состоянии после полировки, М3 – обработанный наждачной бумагой. Анализ морфологии поверхности исследуемых образцов проводили на оптическом микроскопе МИ-1. Затем методом контактной профилометрии оценивали параметр R_a и W_a шероховатости поверхностей образцов, характеризующие среднее арифметическое отклонение профиля в вертикальном направлении и средний шаг неровностей профиля соответственно. Измерения проводили в двух взаимно перпендикулярных направлениях вдоль большей и меньшей сторон образцов. Рентгеноструктурный анализ осуществляли с помощью рентгеновского дифрактометра RigakuUltima IV в медном излучении (длина волны излучения 0,154178 нм) в геометрии параллельных пучков. Математическое разложение дифракционных линий осуществлялось с помощью математического пакета Origin. Смачиваемость поверхности образцов дистиллированной водой анализировали путем измерения краевого угла смачивания по методу лежащей капли. Объем капли составлял порядка 0,033 мл. Измерения проводились для трех капель через 10 с и 600 с после нанесения капель на поверхность. Результаты измерения усреднялись по данным для всех трех капель.

На рисунке 1 представлены участки поверхностей образцов до обработки КПП, то есть исходный отполированный образец М2 (рисунок 1а, б) и обработанный наждачной бумагой образец М3 (рисунок 1в, г).

Воздействие КПП на полированную поверхность приводит к изменению ее морфологии. Заметно формирование локальных областей темно-красного цвета (рисунок 2, стрелки 1, 2), вероятно, связанных с окислением. Как видно на рисунке, на поверхности наблюдается формирование волнообразного рельефа, обусловленного нагревом поверхностного слоя выше температуры плавления. Волнообразные структуры ориентированы по направлению движения плазмы в результате растекания расплава к краям образца под давлением плазменного потока, огибающего образец.

Плавление и сверхбыстрая кристаллизация поверхностного слоя порождает формирование характерного рельефа в виде волнообразных структур. Тем самым, при помощи контактной профилометрии были оценены средние значения параметров профилей образцов R_a и W_a .

Для образцов М2, М3 и М1 при измерении вдоль большей стороны и меньшей сторон были получены следующие значения соответственно: $R_a = 0,099$ мкм, $W_a = 0,290$ мкм; $R_a = 0,048$ мкм, $W_a = 0,067$ мкм; $R_a = 0,506$ мкм, $W_a = 1,564$ мкм; $R_a = 0,562$ мкм, $W_a = 1,093$ мкм; $R_a = 1,453$ мкм, $W_a = 4,001$ мкм; $R_a = 1,558$ мкм, $W_a = 4,077$ мкм.

Значительные отличия в исходном материале заметны при анализе параметра волнистости (W_a) при измерении вдоль большей и меньшей сторон. Такой результат может быть обусловлен особенностями шлифовки и полировки поверхности образца перед проведением исследования.

Для образца М3 различия в значениях между большей и меньшей сторонами не слишком отличаются, скорее всего, это связано с тем, что обработка наждачной бумагой проводилась в продольном и поперечном

направлению одинаково интенсивно. Однако отличие в соответствующих значениях от М2 велики, что говорит о большей рельефности образца М3.

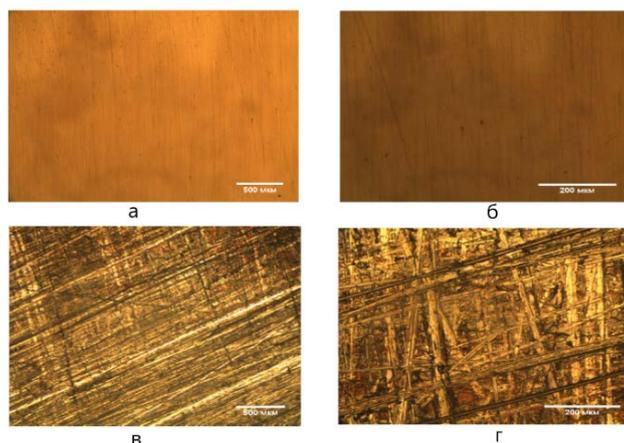


Рисунок 1 – Морфология поверхностей материала исходного отшлифованного М2 (а, б), обработанного наждачной бумагой М3 (в, г)

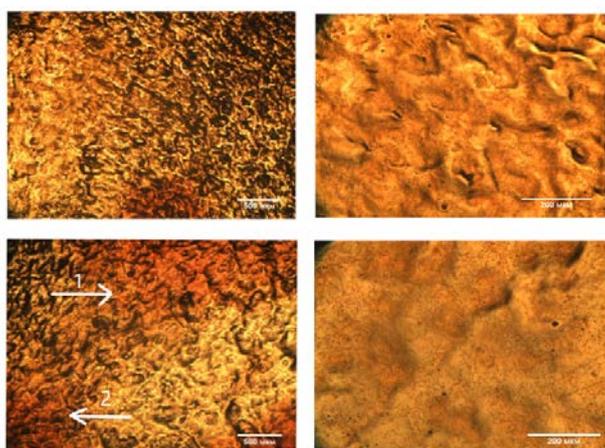


Рисунок 2 – Морфология поверхности образца М1, обработанного КПП

После обработки КПП параметры среднего арифметического отклонения профиля и шаг неровности профиля заметно возросли по сравнению с образцами М2 и М3. Параметры достаточно схожи при измерениях как вдоль большей стороны, так и вдоль меньшей.

По данным рентгеноструктурного анализа изменений качественного фазового состава после обработки КПП не выявлено. Как в исходном состоянии, так и после плазменного воздействия он соответствует фазе меди.

Далее представлены результаты определения краевого угла смачивания через 10 и 600 с после нанесения капель для образцов М1 и М2 (рисунки 3–4)

Как видно из рисунка 3, для образца М1, обработанного КПП, краевой угол равен $75,5^\circ$ через 10 с и $61,0^\circ$ спустя 600 с.

Согласно рисунку 4, для исходного образца М2 угол смачивания через 10 с равен $54,3^\circ$. Спустя 600 с капли на исходном образце практически перестали быть видны, угол смачивания составляет всего $14,5^\circ$.

Для образца М3 (рисунок 5) краевой угол смачивания, измеренный через 10 с, составлял $47,7^\circ$, что меньше таковых для образцов М1 и М2. После 600 с угол смачивания стал $28,7^\circ$.

Согласно полученным результатам по оценке смачиваемости, увеличение параметров шероховатости способствует уменьшению степени растекания капель дистиллированной воды по поверхности меди.

Таким образом, по итогам проведенного исследования можно заключить, что воздействие КПП приводит к повышению высотного (R_a) и шагового (W_a) параметров шероховатости поверхности меди, что позволяет увеличить краевой угол смачивания, снизить интенсивность растекания капель по поверхности и способствует большей гидрофобности образца.

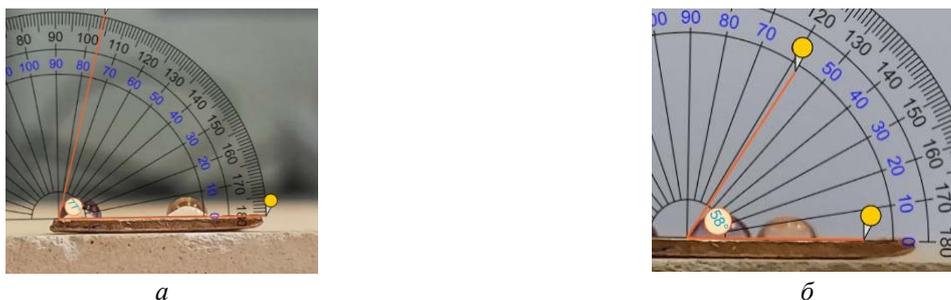


Рисунок 3 – Краевые углы смачивания образца М1 дистиллированной водой через 10 (а) и 600 (б) секунд



Рисунок 4 – Краевые углы смачивания образца М2 дистиллированной водой через 10 (а) и 600 (б) секунд



Рисунок 5 – Краевые углы смачивания образца М3 дистиллированной водой через 10 (а) и 600 (б) секунд

The effect of compression plasma flows exposure on the wettability of a copper surface with distilled water has been investigated. Changes in the morphology, phase composition and R_a roughness parameter of copper surface after high-energy exposure has been analyzed. It has been established that treatment with compression plasma flows increases the hydrophobicity of the copper surface.

Стасюк Валерия Сергеевна, физический факультет, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, lrstsk@gmail.com.

Научный руководитель – Крутилина Евгения Александровна, старший преподаватель кафедры физики твёрдого тела и нанотехнологий физического факультета, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, soldatenko@tut.by.

УДК 669.717:539.21:621.785.6

И. А. СТОЛЯР

ОСОБЕННОСТИ СЕГРЕГАЦИИ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШЕМ СПЛАВЕ СИСТЕМЫ Al–Mg–Cu

Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) исследованы уровни сегрегации легирующих элементов в сплаве Al–Mg–Cu–Mn–Fe, полученном высокоскоростной кристаллизацией. Обсуждается поведение сегрегирующих элементов вблизи поверхности фольг и по границам зерен.

Методы высокоскоростной кристаллизации позволяют модифицировать структурно-фазовое состояние сплавов и достигать улучшения физико-механических свойств по сравнению с традиционными металлургическими процессами. Поэтому для расширения областей использования алюминиевых сплавов актуально исследование БЗ бинарных и промышленных многокомпонентных композиций. Одной из характерных особенностей БЗ материалов является зависимость структуры образцов не только от состава, но и условий кристаллизации, а также формирования пересыщенного твердого раствора и метастабильных выделений на стадии кристаллизации. Особенно актуально определение роли отдельных легирующих элементов в процессах сегрегации в БЗ сплавах с учетом выявленных структурных закономерностей.

Цель настоящей работы – изучение особенностей поверхностной и зернограничной сегрегации легирующих элементов БЗ сплава системы Al–Mg–Cu (1191), который относится к классу сплавов «дуралюминов», обладающих высокой удельной прочностью и пластичностью и успешно применяющихся в авиационной промышленности.

Фольги исследуемого промышленного сплава 1191 Al-2,76 % Mg-3,52 % Cu-0,77 % Mn-0,3 % Fe (мас. %) получали сверхбыстрой закалкой из расплава методом одностороннего охлаждения. При этом скорость охлаждения расплава составляла 10^6 К/с. Микроструктура обеих поверхностей (поверхность А контактировала при закалке с барабаном, поверхность Б – с воздухом) свежезакаленных фольг исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) марки LEO1455VP. Элементный состав образцов изучался на встроенном энергодисперсионном микроанализаторе Röntec. Погрешность измерения содержания изучаемых элементов составила 10 %.

Определено, что микроструктура фольг сплава 1191 характеризуется мелкозернистым строением, рис. 1. Согласно РЭМ-изображениям на рис. 1б зерна на поверхности, контактирующей в процессе кристаллизации с атмосферой, преимущественно являются равноосными с размером от 0,5 до 4,5 мкм. Зерна противоположной стороны фольги, контактирующей с закалочным барабаном, имеют вытянутую форму ($KФ = 0,25$) и мельче в поперечном сечении в среднем в 2 раза, рис. 1а. Результаты исследования химического состава участков на обеих сторонах фольги методом РСМА представлены в таблице 1. Определено, что содержание меди в составе поверхности А в массовых процентах повышено на 43 %, а для поверхности Б – на 9 % в сравнении с расчетной концентрацией в сплаве. В то же время одновременно происходит снижение содержания магния в поверхностном слое сторон А и Б фольг: на 31 % и 51 % соответственно. Таким образом, для поверхности А характерно обогащение легирующими элементами в сравнении с поверхностью Б. Наиболее значительное перераспределение элементов в результате высокоскоростной кристаллизации наблюдается для меди и магния. В случае марганца и железа концентрации на поверхности образцов соответствуют своим расчетным значениям в сплаве 1191.

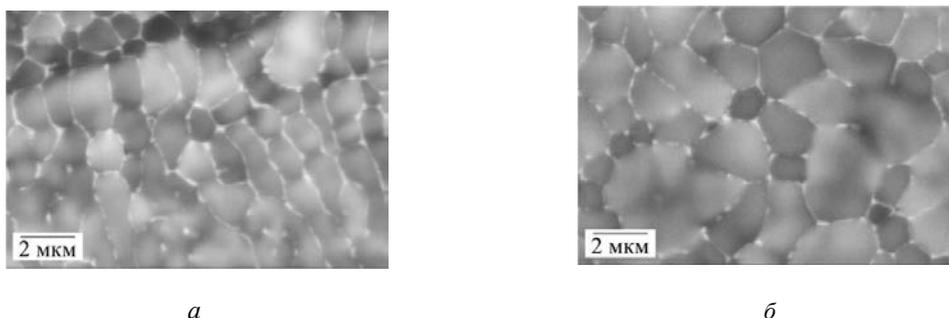


Рисунок 1 – Типичные РЭМ-изображения поверхности А (а) и поверхности Б (б) БЗ фольг сплава 1191

Контраст РЭМ-изображений на рис. 1, полученных в обратно отраженных электронах, отражает не рельеф, а элементный состав поверхности фольг сплава 1191. Выполненный микрорентгеноспектральный анализ показывает, что в условиях высокоскоростной кристаллизации в структуре поверхностей наблюдаются светлые выделения, частично располагающиеся внутри зерен, а также образующие оболочку вокруг зерен алюминиевого твердого раствора, пересыщенного легирующими элементами, которую можно охарактеризовать как «сетку» на РЭМ-изображениях, полученных в обратно отраженных электронах. Обнаружено, что областям локализации светлой фазы соответствуют места, обогащенные атомами элементов с более высоким порядковым номером, чем алюминий, прежде всего меди. На рис. 2 приведены результаты сканирования легирующих элементов вдоль выбранных линий РЭМ-изображений поверхности А. Концентрация Cu в местах локализации светлой фазы на границах зерен на рис. 2а, достигает максимальных значений, лежащих в интервале 7–8 мас. %. В об-

ласти твердого раствора вблизи границ зерен содержание магния также повышено: его максимальная концентрация Mg составляет в среднем 2,6 мас. %. Содержание марганца и железа осциллирует, практически не коррелируя с зеренной структурой, достигая следующих максимальных значений: Mn – 1,1 мас. %, Fe – 1,6 мас. %.

Таблица 1 – Химический состав участков фольг сплава 1191 методом РСМА

| Элемент | Поверхность А | | Поверхность Б | |
|---------|---------------|----------|---------------|----------|
| | С, мас. % | С, ат. % | С, мас. % | С, ат. % |
| Al | 91,96 | 95,05 | 93,84 | 96,30 |
| Cu | 5,03 | 2,21 | 3,84 | 1,67 |
| Mg | 1,9 | 2,18 | 1,36 | 1,55 |
| Mn | 0,78 | 0,39 | 0,71 | 0,36 |
| Fe | 0,33 | 0,16 | 0,25 | 0,12 |

Согласно данным сканирования на рис. 2б типичной области, содержащей светлые включения, сравнительно равномерно распределенные внутри зерна, получено, что вдоль линии сканирования содержание меди неоднородно и закономерно изменяется в интервале от 4 до 6,5 мас. % в соответствии с шагом изменения светлого контраста на РЭМ-изображении. Концентрация остальных легирующих элементов изменяется случайным образом.

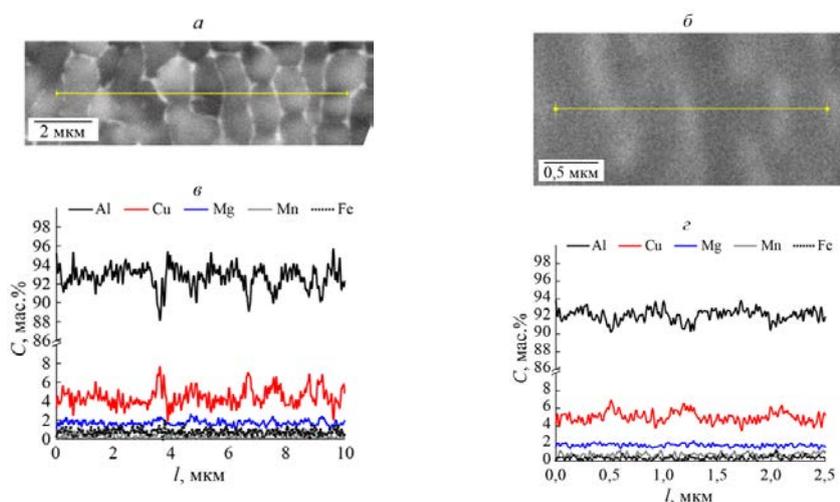


Рисунок 2 – РЭМ-изображение БЗ фольги сплава 1191 (а, б) и данные РСМА, выполненного вдоль заданной линии сканирования для Al, Cu, Mg, Mn, Fe (в, г)

Как известно, основными упрочняющими фазами в сплавах системы Al–Mg–Cu являются медьсодержащие фазы состава Al_2CuMg (S -фаза) и θ -фаза (Al_2Cu). Поскольку соотношение Cu/Mg (мас. %) в сплаве 1191 меньше 2 [1] и составляет 1,3, то следует ожидать, что в структуре свежезакаленных фольг присутствует фаза θ . О том, что в сплаве 1191 наблюдается зернограничная сегрегация меди и светлые включения являются нерастворимой фазой на основе алюминия с медью свидетельствуют профили распределения легирующих элементов вдоль линии сканирования на РЭМ-изображениях (рис. 2). В то же время в структуре фольг не наблюдаются включения фазы S , которые, как правило, имеют иглообразную/пластинчатую форму [2]. Для определения образуют или нет остальные компоненты и примеси сплава (магний, марганец и железо и др.) самостоятельные соединения с алюминием требуется дополнительный анализ.

Согласно работам, посвященным вопросам зернограничной сегрегации легирующих элементов и примесей в сплавах [3; 4], склонность атомов к сегрегации сильно зависит от их энергии связи с границей зерна. Чем ближе к матричному элементу расположен в периодической таблице легирующий/примесный элемент, тем меньше энергия связи этого элемента с зеренной границей и, следовательно, степень обогащения границы будет в этом случае наименьшей. Также сообщается, что обогащение границ легирующими элементами и примесями обратно пропорционально их растворимости в твердой фазе. При этом скорость охлаждения сплавов оказывает значительное влияние на обогащение границ зерен и изучение сегрегации в многокомпонентных системах усложняется из-за взаимодействия между различными легирующими и примесными элементами.

Описанные выше теоретические представления достаточно хорошо согласуются с обнаруженными особенностями зернограничной сегрегации основных легирующих элементов сплава 1191. Анализ показывает, что, во-первых, медь ($Z = 29$) отстоит от алюминия ($Z = 13$) наиболее далеко в периодической таблице по сравнению с магнием ($Z = 12$), марганцем ($Z = 25$) и железом ($Z = 26$). Во-вторых, максимальная растворимость элементов

при равновесной кристаллизации, согласно известным литературным данным для бинарных сплавов алюминия, достигает наибольшего значения для такого легирующего элемента в сплаве, как магний (18,9 ат. %) [5]. В свою очередь, предельная растворимость остальных легирующих элементов в алюминии существенно ниже: 0,7 ат. % (Mn), 0,025 ат. % (Fe) и 2,5 ат. % (Cu). С учетом того, что содержание меди в сплаве 1191 кратно больше, чем марганца и железа, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о высокой сегрегационной активности меди, атомы которой образуют сегрегации в объеме и на границах зерен, а также выделения избыточной фазы. Следует отметить, что более высокая плотность зеренных границ на поверхности, где зерна мельче, по-видимому, является одной из вероятных причин повышенной степени обогащения поверхности А медью.

Дополнительно, анализируя причины неоднородного распределения по глубине основных легирующих элементов меди и магния, имеющих высокий коэффициент объемной диффузии в Al, необходимо учитывать влияние повышенной концентрации вакансий на обогащение поверхности фольг алюминия легирующими элементами и примесями после высокоскоростной кристаллизации. Данный эффект поверхностной сегрегации, по-видимому, вызван действием поверхности фольг и границ зерен как стоков для комплексов закалочные вакансии-атомы растворенных элементов [6] и наблюдался ранее в БЗ бинарных сплавах алюминия [7]. При этом степень обогащения поверхности А, как правило, выше, поскольку скорость кристаллизации является наибольшей вблизи закалочного барабана. Поэтому, суммируя сказанное, указанные представления о закономерностях глубинного распределения легирующих элементов позволяют объяснить обнаруженную сегрегацию меди на поверхности фольг. В случае рассмотрения особенностей поверхностной сегрегации магния важно отметить, что, как известно, магний на поверхности БЗ алюминиевых порошков присутствует в окисленном виде [8]. В работах [8; 9] получено, что другие легирующие элементы, такие как медь, железо и др. не входят в заметном количестве в состав оксидной пленки. Повышенное содержание магния отмечается в приповерхностном слое на границе раздела оксидная пленка-матрица. Следовательно, наблюдаемое расхождение значений концентраций магния на поверхности фольг, измеренных методом РСМА, и расчетного содержания в сплаве может быть обусловлено участием магния в образовании оксидной пленки.

Таким образом, в работе установлены следующие особенности поверхностной и зернограничной сегрегации легирующих элементов в БЗ фольгах сплава 1191. На обеих поверхностях фольг содержание меди повышено. Концентрация магния на поверхностях образцов ниже расчетной в сплаве. Выход меди и магния на поверхность А выше по сравнению с поверхностью Б. Содержание таких легирующих элементов как марганец и железо очень мало и их количество на обеих поверхностях образцов соответствует расчетным значениям. На границах зерен обнаружена сегрегация атомов меди и магния. Степень обогащения зеренных границ медью наибольшая. Внутри зерен присутствуют выделения медьсодержащей фазы.

Список литературы

1. Багаряцкий, Ю. А. Механизм искусственного старения сплава Al-Cu-Mg / Ю. А. Багаряцкий // Доклады Академии наук СССР. – 1952. – Т. 87. – С. 391–401.
2. Влияние предварительной термообработки на структуру и твердость криопрокатанного и отожженного алюминиевого сплава Д16 / Р. Р. Ильясов [и др.] // Вест. рос. ун-тов. Математика. – 2016. – Т. 21, № 3. – С. 1033–1037.
3. Драчинский, А. С. Некоторые особенности равновесной сегрегации в тугоплавких металлах VIA группы / А. С. Драчинский, А. В. Крайников, В. И. Трефилов // ФММ. – 1982. – Т. 54, № 6. – С. 1133–1137.
4. Seah, M. P. Grain boundary segregation / M. P. Seah // J. Phys. F.: Met. Phys. – 1980. – Vol. 10, № 6. – P. 1043–1064.
5. Jones, H. Developments in aluminium alloys by solidification at higher cooling rates / H. Jones // Aluminium. – 1978. – Vol. 54, № 4. – P. 274–281.
6. Löchte, L. Simulation of the evolution of GP zones in Al-Cu alloys: an extended Cahn-Hilliard approach / L. Löchte, A. Gitt, G. Gottstein, I. Hurtado // Acta mater. – 2000. – Vol. 48, № 11. – P. 2969–2984.
7. Tashlykova-Bushkevich, I. I. Effect of rapid solidification on microstructural features of Al-Cr alloys / I. I. Tashlykova-Bushkevich, G. Itoh // Mater. Sci. Forum. – 2012. – Vol. 706. – P. 301–304.
8. Ликутин, В. В. Морфология и состав оксидных пленок на поверхности быстрозакристаллизованных порошков алюминия / В. В. Ликутин, А. В. Крайников, Д. Э. Томпсон // Физика металлов и металловедение. – 2004. – Т. 97, № 4. – С. 58–70.
9. Surface oxidation of Al-Cr-Fe alloys characterized by X-ray photoelectron spectroscopy / V. Demange [et al.] // Applied surface science. – 2001. – Т. 173, № 3–4. – С. 327–338.

The levels of segregation of alloying elements in rapidly solidified foils of Al-Mg-Cu-Mn-Fe alloy have been studied using scanning electron microscopy (SEM) using energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The behaviour of segregating elements near foil surface and along grain boundaries are discussed.

Столяр Иулиана Алексеевна, аспирант физического факультета, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, yuiana@gmail.com.

Научный руководитель – *Шепелевич Василий Григорьевич*, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры физики твёрдого тела физического факультета, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, shepelevich@bsu.by.

Э. В. ШВАЛЮК

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОСТИ ВОДНО-ДИОКСАНОВЫХ РАСТВОРОВ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СТИРИЛОВОГО БЕНЗОТИАЗОЛОВОГО КРАСИТЕЛЯ

Статья посвящена исследованию спектральных свойств бензотиазолового флуоресцентного красителя DMASEBT в растворах с различной полярностью, в качестве которых использованы смеси воды и 1,4-диоксана в определенных соотношениях. Показано, что увеличение содержания 1,4-диоксана в растворе приводит к значительному уменьшению стокового сдвига флуоресценции.

Флуоресцентные красители находят широкое применение в оптических и биофизических приложениях, в частности, в качестве флуоресцентных зондов, внедряемых в клетки и макромолекулы с целью получения оптического отклика на влияние микроокружения зонда [1]. Такие молекулы оказываются эффективными индикаторами не только химического состояния окружения, но таких физических свойств, как полярность и вязкость окружения.

В настоящей статье представлены исследования влияния полярности растворителя на спектральные свойства бензотиазолового красителя перхлората транс-2-[4'-(диметиламино)стирил]-этил-1,3-бензотиазолиума (DMASEBT), являющегося производным известного флуоресцентного зонда тиофлавина Т [2]. Интерес к красителю DMASEBT обусловлен большей по размерам сопряженной системой π -электронных связей молекулы, благодаря чему обеспечивается положение спектров поглощения и флуоресценции в области больших длин волн, чем у тиофлавина Т, что делает данный краситель перспективным для биофизических исследований.

Спектры поглощения растворов красителя регистрировали с помощью спектрофотометра Sperecord 200 (Carl Zeiss, Германия), спектры стационарной флуоресценции – с помощью спектрофлуориметра CM2203 (Solar, Беларусь). Готовили концентрированный раствор красителя путем растворения порошка красителя в этаноле с итоговой концентрацией вещества $C = 1,3$ ммоль/л. Рабочие растворы получали путем разбавления исходного концентрированного раствора в водно-диоксановых смесях. Концентрация красителя в рабочих растворах составила 24 мкмоль/л. Водно-диоксановые смеси готовили путем смешивания определенных пропорций воды и 1,4-диоксана (таблица 1). В качестве характеристики полярности готовой водно-диоксановой смеси использовали ориентационную поляризуемость [3]

$$\Delta f = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + \frac{n_D^2 - 1}{2n_D^2 + 1},$$

где ε – статическая диэлектрическая проницаемость растворителя, n_D – показатель преломления растворителя для D-линии натрия. В таблице 1 представлены значения положения максимумов спектра поглощения ($\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}$), спектра флуоресценции ($\lambda_{\text{флуор}}^{\text{макс}}$) и стокового сдвига флуоресценции ($\Delta\tilde{\nu}$), а также ориентационной поляризуемости растворителя (Δf) для соответствующего процентного содержания (ω) 1,4-диоксана в растворе.

Таблица 1 – Стоксов сдвиг флуоресценции DMASEBT в водно-диоксановых растворах

| ω , % | Δf | $\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}$, нм | $\lambda_{\text{флуор}}^{\text{макс}}$, нм | $\Delta\tilde{\nu}$, см ⁻¹ |
|--------------|------------|--|---|--|
| 0 | 0,320 | 516 | 597 | 2629,43 |
| 2 | 0,317 | 518 | 597 | 2554,60 |
| 5 | 0,312 | 520 | 598 | 2508,36 |
| 10 | 0,306 | 523 | 598 | 2398,05 |
| 15 | 0,302 | 525 | 598 | 2325,21 |
| 20 | 0,298 | 527 | 598 | 2252,92 |
| 30 | 0,292 | 530 | 599 | 2173,43 |
| 40 | 0,287 | 531 | 599 | 2137,90 |
| 50 | 0,281 | 533 | 600 | 2095,06 |
| 60 | 0,273 | 535 | 601 | 2052,65 |
| 70 | 0,259 | 536 | 601 | 2017,78 |
| 80 | 0,233 | 536 | 602 | 2045,42 |
| 90 | 0,176 | 537 | 602 | 2010,68 |
| 100 | 0,021 | 537 | 603 | 2038,23 |

Измерения показали, что спектры поглощения и флуоресценции растворов красителя DMASEBT (химическая структурная формула представлена на вставке на рисунке 1) существенно отличаются в различных водно-

диоксановых растворах. Увеличение содержания 1,4-диоксана приводит к батохромному смещению спектра поглощения красителя и незначительному увеличению его оптической плотности, а также к значительному увеличению интенсивности флуоресценции и слабому батохромному смещению максимума спектра флуоресценции. Очевидно, что данные спектральные изменения в большей степени связаны с изменением полярности микроокружения флуоресцирующих молекул.

Поскольку положение максимума спектров флуоресценции слабо изменяется при изменении полярности раствора, в то время как положение спектров поглощения существенно изменяется, Stokes'ов сдвиг флуоресценции в основном будет определяться положением максимума спектра поглощения красителя.

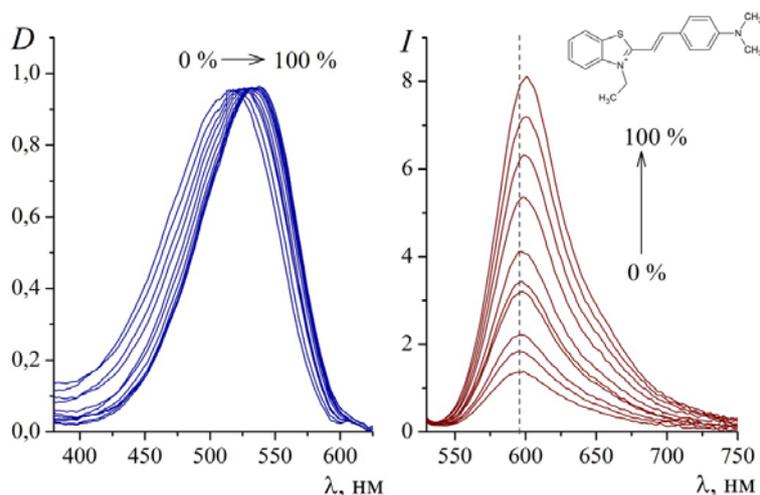


Рисунок 1 – Нормированные спектры поглощения (слева) и спектры флуоресценции (справа) водно-диоксановых растворов красителя DMASEBT с различным объемным содержанием 1,4-диоксана

Stokes'ов сдвиг $\Delta\nu$ флуоресценции красителя DMASEBT при различных значениях ориентационной поляризуемости водно-диоксановых растворов демонстрирует достаточно сложную зависимость, представленную на рисунке 2. В полученной зависимости можно выделить два практически прямолинейных участка, в пределах которых влиянием одного из растворителей в общей смеси можно пренебречь, поскольку значения ориентационной поляризуемости для 1,4-диоксана и воды отличаются примерно в 15 раз.

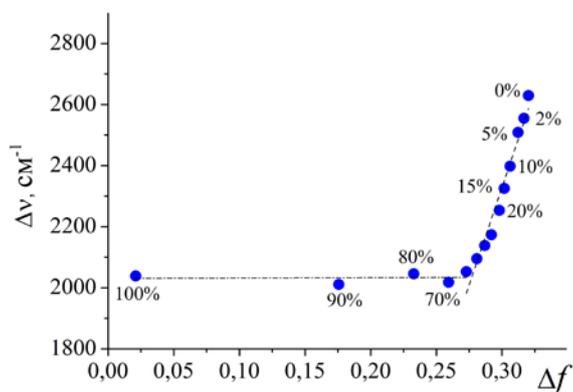


Рисунок 2 – Зависимость Stokes'ового сдвига флуоресценции красителя DMASEBT в водно-диоксановых растворах. Цифрами указано процентное объемное содержание 1,4-диоксана в растворе

Следует отметить, что 1,4-диоксан относится к группе аполлярных апротонных растворителей, в то время как вода принадлежит группе диполярных протонных растворителей. Существенное отличие состоит в том, что молекулы воды способствуют образованию водородной связи с молекулой красителя, и такое специфическое межмолекулярное взаимодействие обычно приводит к значительным спектральным сдвигам, в отличие от неспецифического (универсального) взаимодействия с 1,4-диоксаном. В связи с такими различиями в природе растворителей и наблюдается сложная зависимость Stokes'ового сдвига флуоресценции DMASEBT от значения ориентационной поляризуемости растворителя.

Список литературы

1. Владимиров, Ю. А. Флуоресцентные зонды в исследовании биологических мембран / Ю. А. Владимиров, Г. Е. Добрецов. – М. : Наука, 1980. – 320 с.
2. Фотофизические свойства транс-2-[4-(димеламино) стирил]-3-этил-1,3-бензотиазолия перхлората – нового структурного аналога тιοфлавина Т / А. В. Лавыш [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2014. – Т. 81, № 2. – С. 209–218.
3. Экспериментальное определение дипольных моментов органических молекул в электронновозбужденных состояниях / Н. Г. Бахшиев [и др.] // Успехи химии. – 1969. – Т. XXXVIII. Вып. 9 – С. 1644–1673.

The article is devoted to the study of the spectral properties of the benzothiazole fluorescent dye DMASEBT in solutions with different polarities, which used mixtures of water and 1,4-dioxane in certain ratios. It was shown that an increase in the content of 1,4-dioxane in solution leads to a significant decrease in the Stokes shift of fluorescence.

Швалюк Эмма Валерьевна, студент 1 курса физико-технического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, emma1607emma@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, Lavysh_AV@grsu.by.

УДК 621.793.184

Е. В. ШЕВЧИК, А. Н. ПОТЫЛКИН

ХАРАКТЕРИСТИКИ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРЯМЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ИОННЫХ ПУЧКОВ

Исследовано влияние тока разряда и напряжения на аноде на оптическое пропускание и угол смачивания фторуглеродных покрытий, полученных прямым осаждением из ионных пучков. Установлено, что увеличение тока разряда приводило к снижению пропускания и увеличению угла смачивания. Повышение анодного напряжения способствовало росту оптического пропускания.

Фторуглеродные тонкопленочные покрытия широко применяются в качестве low-k диэлектриков, оптических, гидрофобных, антифрикционных, биосовместимых, антимикробных, защитных, химически стойких покрытий и т. п. [1]. Для синтеза фторуглеродных покрытий наиболее часто применяются ВЧ плазмохимическое осаждение, индуктивно-связанная плазма, импульсная плазма высокой плотности, в которых используются плазменные разряды в углерод- и фторсодержащих газах [2]. На характеристики покрытий определяющее влияние оказывают состав рабочей газовой смеси, мощность плазменного разряда, величина смещения на подложке, температура подложки и т.п. Методы, основанные на нанесении тонкопленочных покрытий из ионных пучков, позволяют изменять свойства пленок посредством регулирования энергии ионов, плотности ионного потока и его состава [3]. В качестве ионного источника целесообразно использовать торцевой холловский ускоритель (ТХУ). Потенциал зажигания разряда ТХУ составляет всего 35–60 В. При увеличении напряжения на аноде источника происходит значительный рост разрядного тока, вплоть до 10 А, что позволяет получить более высокие скорости осаждения.

В данной работе будет исследовано влияние параметров плазменного разряда (ток разряда I_p и напряжение на аноде U_a) в ионном источнике на характеристики фторуглеродных покрытий.

Формирование фторуглеродных покрытий проводили на модернизированной установке вакуумного напыления ВУ-1А, оснащенной ионным источником на основе ТХУ (рис. 1). Остаточный вакуум не превышал значений $(4-5) \cdot 10^{-3}$ Па. Рабочее давление было в диапазоне $(0,37-2,33) \cdot 10^{-1}$ Па. Напряжение на аноде варьировалось в пределах 60–150 В, ток разряда при этом составлял 0,5–4 А. Расстояние «ионный источник – подложкодержатель» составляло 125 мм. Покрытия наносились на подложки из кремния и стекла К8. Температура подложек составляла 450–460 К. При нанесении на холодную подложку происходило отслоение покрытия. Соотношение $\text{CH}_4:\text{C}_3\text{F}_8$ в рабочем газе составляло $\sim 3:1$. Скорость нанесения составляла 0,25...1,3 нм/с и зависела от тока разряда и анодного напряжения.

Измерение оптического пропускания покрытий, нанесенных на подложки из стекла К8, осуществлялось в диапазоне 300–900 нм и на длине волны $\lambda = 555$ нм с помощью спектрофотометра М-121 фирмы PROSCAN. На рисунке 2 приведена спектральная зависимость пропускания покрытия, полученного при $I_p = 4$ А и $U_a = 105$ В. Величина пропускания покрытий на $\lambda = 555$ нм составляла 80–90 %. Установлено, что увеличение тока разряда приводило к снижению пропускания, что связано с рыхлой микроструктурой из-за высокой скорости осаждения. В то же время повышение U_a способствовало формированию покрытия с большей плотностью и, соответственно, к росту оптического пропускания.

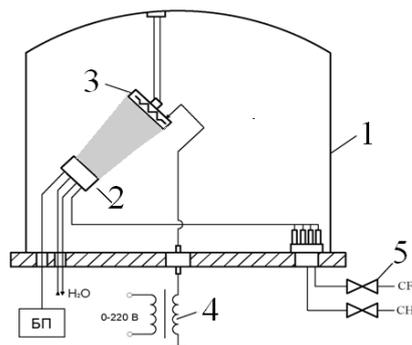


Рисунок 1 – Схема формирования фторуглеродных покрытий
 1 – вакуумная камера; 2 – ионный источник; 3 – подложкодержатель с подогревом;
 4 – трансформатор питания нагревателя подложкодержателя; 5 – газовые натекатели

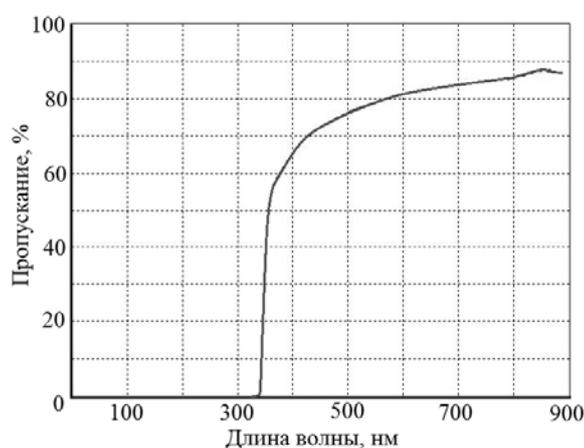


Рисунок 2 – Спектральная зависимость пропускания фторуглеродного покрытия

Измерение угла смачивания покрытия дистиллированной водой осуществлялось при помощи гониометра ЛК-1 и специального программного комплекса DropShape, позволяющего в автоматическом режиме проводить измерение угла смачивания. На рисунке 3 представлены зависимости угла смачивания от параметров разряда. Повышение I_p способствовало улучшению гидрофобных свойств фторуглеродного покрытия. При $U_a > 100$ В эти свойства ухудшались.

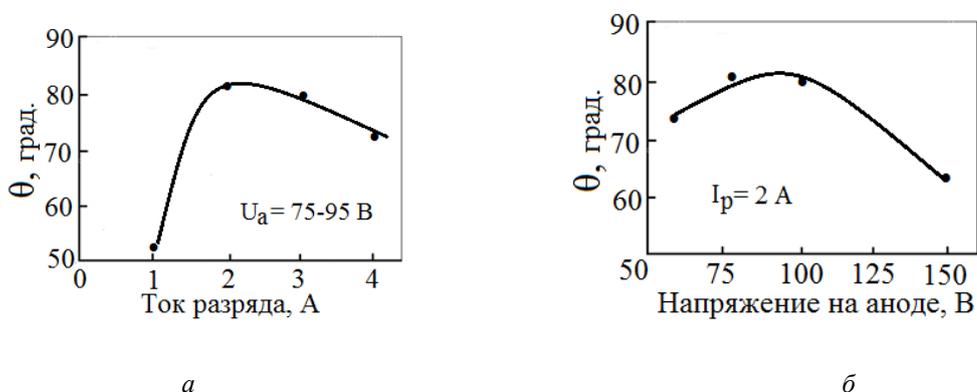


Рисунок 3 – Зависимость угла смачивания от тока разряда (а) и напряжения на аноде (б)

Таким образом, проведенные исследования позволили определить оптимальные режимы синтеза фторуглеродных покрытий с высокой прозрачностью в видимом диапазоне и хорошей гидрофобностью.

Список литературы

1. Лучников, А. П. Микроструктура и электрофизические свойства фторполимерных пленок для МЭМС и наноэлектроники / А. П. Лучников, П. А. Лучников, А. С. Сигов // Нано- и микросистемная техника. – 2007. – № 12 (89). – С. 34–40.
2. Jacobsohn, L. G. Film growth and relationship between microstructure and mechanical properties of a-C:H:F films deposited by PECVD / L. G Jacobsohn, D. F. Franceschini // Diamond and Related Materials. – 2001. – № 10 (2). – P. 125–131.
3. Телеш, Е. В. Формирование оптических покрытий прямым осаждением из ионных пучков / Е. В. Телеш, Н. К. Касинский // Контенант. – 2014. – Т. 1, № 2. – С. 27–30.

The influence of discharge current and anode voltage on the optical transmission and contact angle of fluorocarbon coatings obtained by direct deposition from ion beams has been studied. It was found that an increase in the discharge current led to a decrease in transmission and an increase in the contact angle. Increasing the anode voltage contributed to an increase in optical transmission.

Шевчик Елизавета Витальевна, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, elizaveta17oldego@gmail.com.

Потылкин Андрей Николаевич, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, potylkin.andrey@mail.ru.

Научный руководитель – *Телеш Евгений Владимирович*, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, etelesh@bsuir.by.

УДК 538.935

А. В. ЮЩИК

ТУННЕЛЬНЫЙ МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В МАГНИТНО-НЕОДНОРОДНЫХ ТОНКИХ ПЛЁНКАХ ЖЕЛЕЗА, ПОЛУЧЕННЫХ НА КВАРЦЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ МЕТОДОМ ИОННО-АССИСТИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЯ

Представлены результаты измерения и интерполяции температурных зависимостей сопротивления в интервале 300–77 К, магниторезистивного эффекта при разных углах ($\varphi = 0^\circ$ – 90°) между направлением магнитного поля и плоскостью пленки в исходных и отожженных нанокристаллических пленках железа, полученных на кварцевых подложках методом ионно-ассистированного осаждения. Показано, что перенос электронов обусловлен межкластерным туннелированием. Обнаружено, что в исходных пленках магнитосопротивление (МС) при $\varphi = 90^\circ$ больше, чем при $\varphi = 0^\circ$, в то время как в отожженных пленках – наоборот. Это свидетельствует о наличии перпендикулярной магнитной анизотропии в исходных пленках и ее отсутствии в отожженных. Обнаружен осциллирующий характер МС, обусловленный туннелированием электронов между кластерами с разными магнитными характеристиками.

Тонкие пленки и многослойные структуры с магнитным упорядочением, в которых можно реализовать процессы спин-зависимого рассеяния, туннелирования или прыжков носителей заряда, являются базовыми элементами спинтроники [1]. Получаемые разными технологическими методами пленки имеют разное структурное совершенство и могут находиться на металлической или диэлектрической сторонах перехода диэлектрик-металл, а их магнитное состояние и анизотропия может меняться в широких пределах. Спин-зависимый транспорт в таких системах зависит не только от их магнитного состояния, но и от режима локализации электронов (слабая или сильная), т. е. доминирующий механизм электронного транспорта может существенно определять спиновую составляющую процессов переноса. В работе представлены результаты измерения температурной зависимости сопротивления и установления доминирующего механизма переноса электронов, а также магнитополевой зависимости магниторезистивного эффекта в наноструктурированных пленках железа. Проводится сравнение механизмов электронного транспорта и гальваномагнитных явлений в нанокристаллических пленках железа на разных подложках.

Методика эксперимента.

Тонкие (80 нм) нанокристаллические пленки железа были получены методом ионно-ассистированного осаждения на кварцевых подложках. Особенности технологии получения, структурные и магнитные характеристики пленок представлены в [2]. Омические контакты к пленкам изготавливались путем ультразвуковой пайки медных проволочек индиевым припоем. Температурная зависимость электросопротивления измерялась в температурном интервале $T = 300$ – 77 К. Для установления доминирующего механизма транспорта проводилась аппроксимация температурных зависимостей сопротивления в рамках процессов слабой и сильной электронной локализации [3–6] и анализ наклона локальной энергии активации [7; 8].

Поперечный магниторезистивный эффект (МРЭ) при разных углах между плоскостью пленки и направлением магнитного поля ($\varphi = 0^\circ$ – 90°) измерялся в режиме стабилизации тока, протекающего в плоскости пленки.

Анализ температурных и магнитопольевых зависимостей проведен в рамках представлений о слабой и сильной локализации электронов в неоднородных средах с учетом межкластерного туннелирования и формирования неоднородной по магнитным характеристикам тонкопленочной магнитоупорядоченной структуры.

Результаты и обсуждение.

Синтезированные пленки представляют собой наноструктурированный материал, в котором нанокристаллиты α -железа с диаметром порядка 10 нм, разделены неупорядоченными прослойками аморфной и оксидных фаз железа [2]. В таких средах в разных температурных интервалах в первую очередь можно ожидать доминирования туннельного или прыжкового переноса электронов для которых характерно экспоненциальное увеличение сопротивления при понижении температуры $R \propto \exp(T_0/T)^p$ с разными коэффициентами T_0 и p [4–6] (режим сильной локализации), или процессов слабой электронной локализации [3] с логарифмическим увеличением сопротивления из-за квантовой интерференции электронных волн в слабо разупорядоченных проводниках на металлической стороне перехода диэлектрик-металл (режим слабой локализации).

Температурная зависимость сопротивления $R(T)$ исходной и отожженной пленок показана на рис. 1а и б. Видно, что сопротивление изменяется более чем в два раза, что невозможно интерпретировать в рамках квантовых поправок к проводимости [3] слабо разупорядоченных металлических пленок. Как в исходных, так и отожженных пленках при температуре ниже $T = 130$ К наблюдается экспоненциальное увеличение сопротивления $R \propto \exp(T_0/T)^p$ с коэффициентом $p = 1/2$. Такая температурная зависимость сопротивления характерна для гранулированных металлов и обусловлена межгранульным туннелированием электронов [4–6]. Экспоненциальные зависимости сопротивления с разными величинами p характерны и для прыжковых механизмов проводимости по локальным центрам в полупроводниках [5]. Видно также, что в области комнатных температур определенный вклад в проводимость дает и перколяционный механизм, что уменьшает величину сопротивления как исходного, так и отожженного образцов при $T = 300$ К. Это позволяет утверждать, что как исходные, так и отожженные пленки находятся на изоляционной стороне перехода диэлектрик-металл.

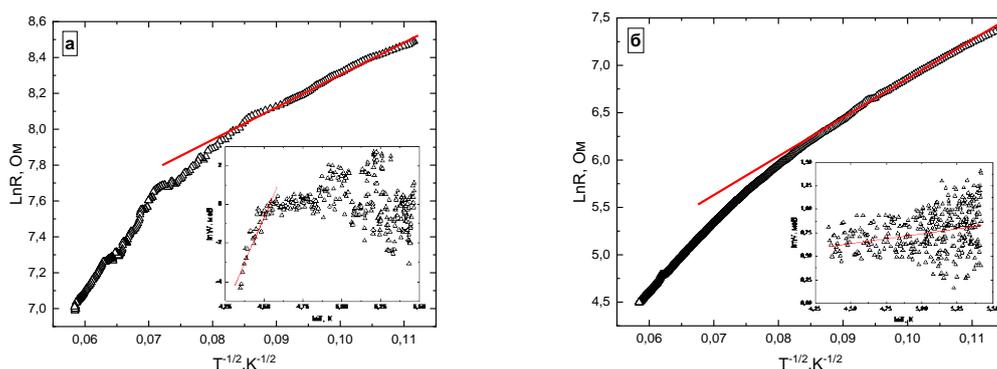


Рисунок 1 – Температурная зависимость сопротивления исходной (а) и отожжённой (б) плёнок железа (точки) и их интерполяция экспоненциальной зависимостью с $p = 1/2$ (линия).
На вставках показаны температурные зависимости локальной энергии активации

Дополнительным подтверждением доминирования туннельного механизма переноса электронов в исследуемых пленках в области азотных температур могут служить и температурные зависимости локальной энергии активации, показанные на вставках рис. 1а и б. Видно, что в исходном образце наклон температурной зависимости локальной энергии активации положителен до $T = 130$ К, а при больших температурах он остается постоянным и практически не зависит от температуры. В отожженных пленках этот наклон положителен во всем температурном интервале, что, согласно [7; 8], характерно изоляционной стороне перехода диэлектрик-металл.

Петли гистерезиса при разных углах между плоскостью пленки и направлением магнитного поля ($\varphi = 0^\circ$ и $\varphi = 90^\circ$) поперечного МРЭ для исходной и отожженной пленок при температурах 300 и 77 К показаны на рис. 2а, б и 3 а, б соответственно. Можно отметить более сильную неоднородность пленок на кварцевой подложке по сравнению с пленками на кремнии [9] и, соответственно, вклад не только перколяционных процессов, но и процессов электронного туннелирования, что приводит к сильному разбросу экспериментальных точек МС при $T = 300$ К в исходных пленках.

Отжиг пленок, приводящий к улучшению структурного совершенства, приводит к кардинальным изменениям величины поперечного МС. Как видно (рис. 2а и б), в исходных пленках поперечный магниторезистивный эффект независимо от температуры при $\varphi = 90^\circ$ (кривая 2а) значительно больше, чем при $\varphi = 0^\circ$. В то же время в отожженных пленках (рис. 2б кривая 2) МС больше при $\varphi = 0^\circ$. Такое изменение величины поперечного МС при отжиге свидетельствует о наличии перпендикулярной магнитной анизотропии в исходных пленках и ее

изменении на анизотропию в плоскости при отжиге. А близкая к линейной магнитополевая зависимость отрицательного МС может свидетельствовать о доминировании анизотропной или магнетонной компоненты МС. Действительно, МРЭв магнитоупорядоченной среде отрицателен в случае взаимно перпендикулярной ориентации намагниченности пленки и протекающего тока, что и характерно для исходных пленок. Переход при отжиге к анизотропии в плоскости приводит к доминированию взаимно перпендикулярной ориентации направлений намагниченности и тока образца при $\varphi = 0^\circ$.

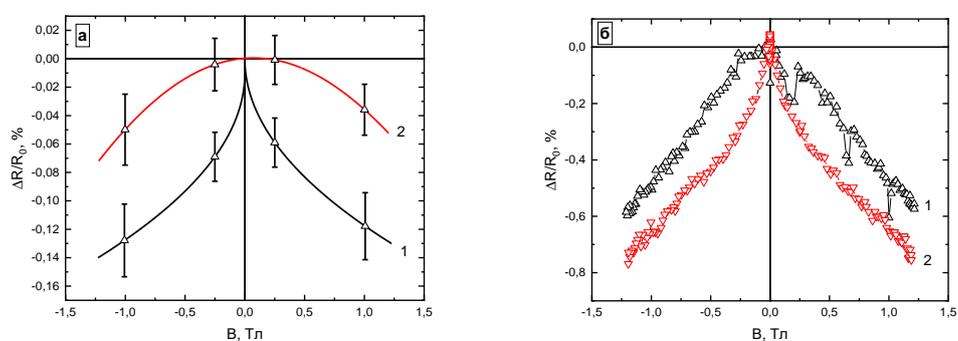


Рисунок 2 – Магнитополевая зависимость поперечного МС исходной (а) и отожжённой (б) плёнки при $T = 300\text{ K}$ и при разных углах φ° между плоскостью плёнки и направлением магнитного поля; φ° : 1 – 90° ; 2 – 0°

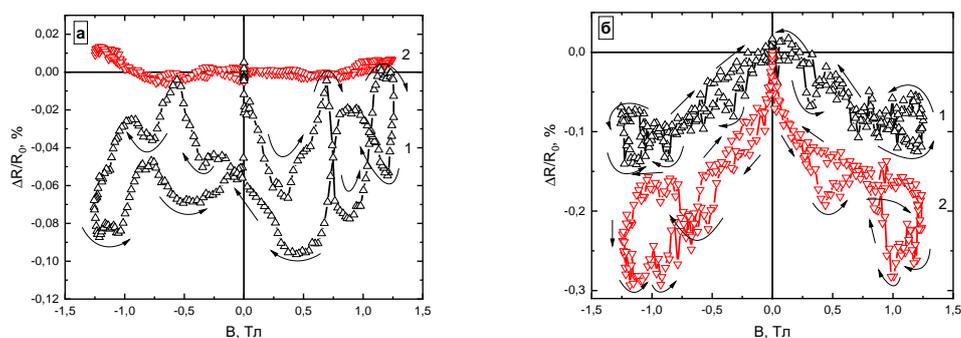


Рисунок 3 – Магнитополевая зависимость поперечного МС исходной (а) и отожжённой (б) плёнки при $T = 77\text{ K}$ и при разных углах φ° между плоскостью плёнки и направлением магнитного поля; φ° : 1 – 90° ; 2 – 0°

Как в исходных, так и отожженных пленках при $T = 77\text{ K}$ наблюдаются резкие осцилляции величины отрицательного МС при увеличении и уменьшении поля в обоих направлениях. Стрелками на графиках показано направление сканирования поля. Как известно, в случае туннелирования электронов между магнитными кластерами [10] особенности на магнитополевой зависимости отрицательного МС наблюдаются в магнитном поле равном коэрцитивной силе. Наличие нескольких достаточно широких пиков МС позволяет утверждать, что в исследуемых пленках туннелирование наблюдается между кластерами с разной величиной коэрцитивной силы. Такими кластерами, с одной стороны, могут быть кластеры α -железа, а с другой – его оксидов. Можно отметить и влияние туннелирования не только d-электронов, как предполагалось в первой модели туннельного МС, но и s-электронов, что может существенно изменить положение пика МС.

В заключение отметим, что резкие пики МС в пленках железа на кремниевых подложках в области магнитных полей $B \approx 0.5\text{ Tл}$ отчетливо проявлялись в отожженных пленках при переходе к диффузионному спин-зависимому рассеянию и доминированию инверсного гигантского МС [9]. В исследуемых пленках на кварцевых подложках при доминировании процессов электронного туннелирования осцилляции МС наблюдаются как в слабых, так и в значительно более сильных полях и обусловлены спин-зависимым туннелированием между кластерами с разными магнитными характеристиками. Наиболее отчетливо проявляются в пленках с перпендикулярной магнитной анизотропией при $\varphi = 90^\circ$ и значительно слабее проявляются в пленках с анизотропией в плоскости.

Заключение.

Нанокристаллические пленки железа, синтезированные на кварцевых подложках методом ионно-стимулированного осаждения, как исходные, так и отожженные пленки в температурном интервале $300\text{--}77\text{ K}$ показывают доминирование туннельного механизма электронного транспорта, т. е. находятся на диэлектриче-

ской стороне перехода диэлектрик-метал. Установлено, что в исходных пленках не зависимо от температуры поперечный магниторезистивный эффект отрицателен и больше при взаимно перпендикулярной ориентации магнитное поле-плоскость пленки, в то время как в отожженных – наоборот, что свидетельствует о наличии перпендикулярной магнитной анизотропии в исходных пленках и анизотропии в плоскости, характерной для отожженных пленок. Обнаружены осцилляции туннельного магниторезистивного эффекта обусловленные магнитной неоднородностью пленок, т. е. содержанием кластеров железа и его оксидов в разными величинами коэрцитивной силы, которые наиболее отчетливо проявляются в исходных пленках при $\varphi = 90^\circ$ и $T = 77$ К.

Список литературы

1. Zutic, I. Spintronics: Fundamentals and application / I. Zutic // Rev. Mod. Phys. – 2004. – Vol. 76, № 2. – P. 323–386.
2. Lyadov, N. M. Deposition rate effect on microstructure and perpendicular magnetic anisotropy of iron films prepared by ion-beam-assisted deposition / N. M. Lyadov [et al.] // Vacuum. – 2019 – Vol. 168. – P. 108860.
3. Bergman, G. Weak localization in thin films / G. Bergman // Phys. Rev. B. – 1984. – Vol. 107, № 1. – P. 1–58.
4. Мотт, Н. Электронные процессы в некристаллических веществах/ Н. Мотт, Э. Дэвис. – М.: Мир, 1982. – 664 с.
5. Шкловский, Б. И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б. И. Шкловский, Ф. Л. Эфрос. – М.: Наука, 1979. – 416 с.
6. Sheng, P. Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials / P. Sheng // Phys. Rev. Lett. – 1980 – Vol. 21, № 6. – P. 2180–2195.
7. Забродский, А. Г. Низкотемпературная проводимость и переход металл – диэлектрик в компенсированном германии / А. Г. Забродский, К. Н. Зиновьева // ЖЭТФ. – 1984. – Т. 59, № 3. – С. 727–742.
8. Conductivity of weakly insulating amorphous nickel – silicon films below the metal – insulator transition / A. Heines [et al.] // Phys. Stat. Sol. (B). – 1998 – Vol. 205. – P. 237–240.
9. Корреляция электрических, гальваномангнитных и магнитных характеристик нанокристаллических пленок железа, полученных методом ионно-ассистированного осаждения / В. И. Головчук [и др.] // Физикатвердотела. – 2021. – Т. 63, № 12. – С. 2096–2105.
10. Helman, J. S. Tunneling of Spin-Polarized Electrons and Magnetoresistance in Granular Ni Films / J. S. Helman, B. Abeles // Phys. Rev. Lett. – 1976. – Vol. 37. – P. 1429–1435.

The results of measuring and interpolating the temperature dependences of resistance in the range of 300–77 K, the magnetoresistive (MR) effect at different angles ($\varphi = 0^\circ$ – 90°) between the direction of the magnetic field and the film plane in the initial and annealed iron nanocrystalline films obtained on quartz substrates by ion-assisted deposition are presented. It is shown that electron transfer is caused by intercluster tunneling. It was found that in the initial films, the MR at $\varphi = 90^\circ$ is greater than at $\varphi = 0^\circ$, while in annealed films the opposite is true. This indicates the presence of perpendicular magnetic anisotropy in the initial films and its absence in the annealed ones. The oscillating nature of the MR was found due to electron tunneling between clusters with different coercive forces and saturation magnetization.

Ющик Александр Валерьевич, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, yuschick111alex@gmail.com.

Научный руководитель – *Лукашевич Михаил Григорьевич*, профессор, доктор физико-математических наук, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, Lukashevich@bsu.by.

УДК 535.37;543.421/.422

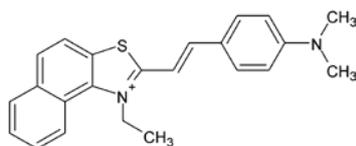
Я. В. ЯНУШЕВИЧ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА МОЛЕКУЛЫ НОВОГО ПОЛИМЕТИНОВОГО БЕНЗОТИАЗОЛОВОГО КРАСИТЕЛЯ ПРИ ФОТОВОЗБУЖДЕНИИ

Статья посвящена исследованию спектральных свойств нового полиметинового бензотиазолового красителя, характеризующегося увеличенной системой сопряженных связей. Представлены спектры поглощения и флуоресценции красителя в различных протонных и апротонных растворителях. Для всех растворителей вычислен стоксов сдвиг флуоресценции красителя и получено значение изменения дипольного момента молекулы данного красителя при фотовозбуждении.

Спектроскопия представляет собой мощный метод анализа, который позволяет изучать вещество на основе его спектральных характеристик. Этот метод находит широкое применение в различных областях науки и техники, таких как химия, биология, физика и медицина [1]. Методы спектроскопии также позволяют изучать электронные состояния молекул органических красителей, в том числе дипольные электрические моменты в различных энергетических состояниях.

В данной работе представлены результаты спектральных исследований нового синтезированного органического полиметинового бензотиазолового красителя представляющего собой производное соединение от флуоресцентного красителя тиофлавина Т [2].



Спектры поглощения растворов красителя регистрировали на спектрофотометре Specord 200 (Carl Zeiss, Германия). Спектры стационарной флуоресценции растворов измеряли на спектрофлуориметре СМ2203 (Solar, Беларусь). Готовили концентрированный раствор красителя путем растворения порошка красителя в бутаноле с итоговой концентрацией вещества $C = 1$ ммоль/л. Рабочие растворы получали путем разбавления исходного концентрированного раствора в необходимом растворителе в нужном количестве. В качестве таких растворителей выбрали как протонные, так и апротонные растворители (представлены в таблице 1). Концентрация красителя в рабочих растворах составила 31 мкмоль/л.

Как показали измерения, спектры поглощения и флуоресценции растворов исследуемого красителя существенно отличаются в различных растворителях по положению спектра и его интенсивности или оптической плотности (рисунок 1). Это в первую очередь связано с изменением полярности при смене растворителя.

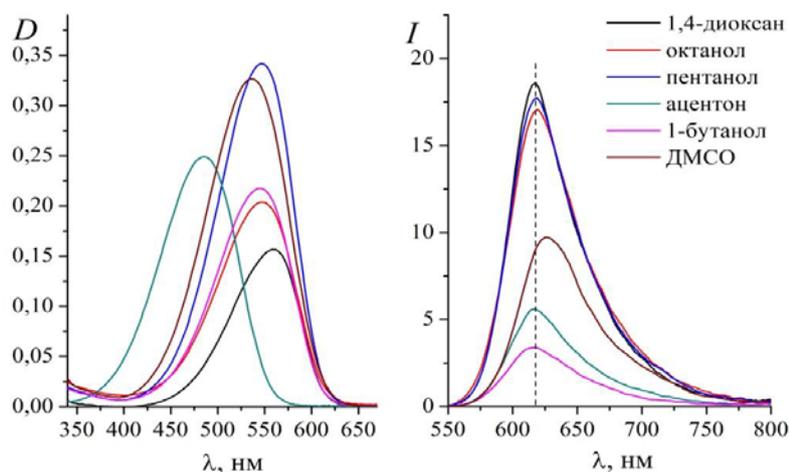


Рисунок 1 – Спектры поглощения (слева) и спектры флуоресценции (справа) растворов полиметинового красителя в различных растворителях

Таблица 1 – Положения максимумов спектров поглощения и флуоресценции полиметинового красителя в различных растворителях

| Растворитель | Δf | $\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}$, нм | $\lambda_{\text{флуор}}^{\text{макс}}$, нм | $\Delta \nu$, см^{-1} |
|-----------------------------|------------|--|---|---------------------------------|
| 1,4-диоксан | 0,021 | 561 | 618 | 1644,08 |
| Ацетон | 0,284 | 536 | 616 | 2422,95 |
| 1-Бутанол | 0,263 | 545 | 618 | 2167,39 |
| Вода | 0,320 | 517 | 613 | 3029,15 |
| Гексанол | 0,244 | 547 | 619 | 2126,45 |
| Диметилсульфоксид | 0,265 | 537 | 627 | 2673,01 |
| <i>N,N</i> -Диметилформамид | 0,275 | 536 | 625 | 2656,72 |
| Изопропиловый спирт | 0,276 | 543 | 616 | 2182,44 |
| Метанол | 0,309 | 537 | 614 | 2335,33 |
| Пиридин | 0,214 | 556 | 626 | 2011,17 |
| Этиленгликоль | 0,275 | 545 | 625 | 2348,62 |

Стоит отметить, что положение максимума спектров флуоресценции слабо изменяется при изменении полярности растворителя, в то время как положение максимума спектров поглощения демонстрирует значительные изменения. Следовательно, стоков сдвиг флуоресценции в основном будет определяться положением максимума спектра поглощения красителя. В таблице 1 представлены значения положения максимумов спектра поглощения ($\lambda_{\text{погл}}^{\text{max}}$), спектра флуоресценции ($\lambda_{\text{флуор}}^{\text{max}}$) и стокового сдвига флуоресценции ($\Delta\tilde{\nu}$), а также ориентационной поляризуемости растворителя

$$\Delta f = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + \frac{n_D^2 - 1}{2n_D^2 + 1},$$

где ε – статическая диэлектрическая проницаемость растворителя, n_D – показатель преломления растворителя для D-линии натрия.

Согласно уравнению Липперта-Матага [3], которое связывает величину стокового сдвига с характеристиками молекулы и среды, стоков сдвиг флуоресценции пропорционален ориентационной поляризуемости:

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{2\Delta f (\Delta\mu)^2}{hca^3} + \text{const},$$

где $\Delta\mu$ – изменение дипольного момента молекулы при фотовозбуждении, a – онзагеровский радиус молекулы, который для исследуемого красителя принят равным $15 \text{ \AA} = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ см}$, $h = 6,6256 \cdot 10^{-27} \text{ эрг}$ – постоянная Планка, $c = 2,9979 \cdot 10^{10} \text{ см/с}$ – скорость света в вакууме.

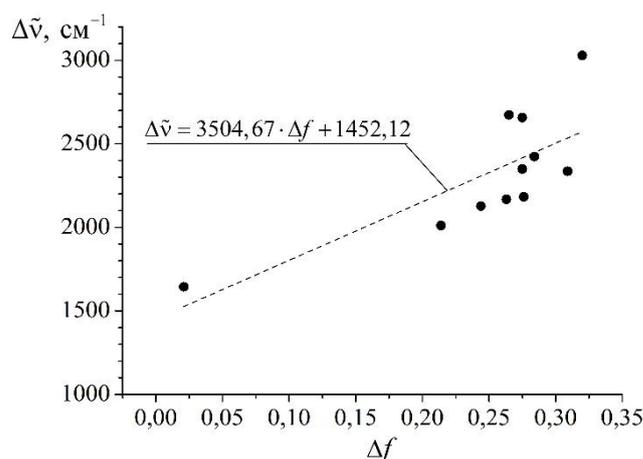


Рисунок 2 – График зависимости стокового сдвига флуоресценции от значения ориентационной поляризуемости растворителя

Аппроксимируя линейной зависимостью вида $\Delta\tilde{\nu} = k\Delta f + b$ экспериментальные точки на графике зависимости стокового сдвига от ориентационной поляризуемости (рисунок 2), получили значение углового коэффициента линейной зависимости:

$$k = \frac{2(\Delta\mu)^2}{hca^3} = 3504,67 \text{ см}^{-1}.$$

На основании полученного значения вычислили изменение дипольного электрического момента молекулы при переходе в возбужденное состояние, которое составило в единицах системы СГС

$$\Delta\mu = \sqrt{\frac{khca^3}{2}} = 3,43 \cdot 10^{-17} \text{ см}^{5/2} \cdot \Gamma^{1/2} \cdot \text{с}^{-1} = 34,3 \text{ Д.}$$

Отсюда следует, что при фотовозбуждении молекулы полиметинового бензотиазолового красителя ее дипольный момент увеличивается на 34,3 Дебая. Таким образом, только лишь на основании полученных спектров

поглощения и флуоресценции исследуемого красителя удалось получить значение изменения дипольного момента молекулы этого красителя при переходе из основного электронного синглетного состояния в первое возбужденное синглетное состояние.

Список литературы

1. Lakowicz, J. Principles of fluorescence spectroscopy/ J. Lakowicz. – New-York : Springer Science+Business Media, 2006.
2. Thioflavin T as a molecular rotor: fluorescent properties of thioflavin T in solvents with different viscosity / V. I. Stsiapura [et al.] // Journal of Physical Chemistry B. – 2008. – Vol. 112. – P. 15893–15902.
3. Экспериментальное определение дипольных моментов органических молекул в электронновозбужденных состояниях / Н. Г. Бахшиев [и др.] // Успехи химии. – 1969. – Т. XXXVIII. Вып. 9 – С. 1644–1673.

The article is devoted to the study of the spectral properties of a new polymethine benzothiazole dye, characterized by an increased system of conjugated bonds. The absorption and fluorescence spectra of the dye in various protic and aprotic solvents are presented. For all solvents, the Stokes shift of the dye fluorescence was calculated and the value of the change in the dipole moment of the dye molecule upon photoexcitation was obtained.

Янушевич Ян Владимирович, студент 3 курса физико-технического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, уаn.yanushevich@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, Lavysh_AV@grsu.by.

УДК 544.032.6

J. O. SADULLAYEV

INVESTIGATION OF MULTIPLY CHARGED IONS AND NUCLEI OF LASER PLASMA ATOMS FORMED FROM LIGHT ELEMENTS UNDER THE ACTION OF LASER RADIATION

This article reports on an investigation into the behavior of multiply charged ions and nuclei of laser plasma atoms formed from light elements under the action of laser radiation. The study uses experimental methods to investigate the properties of these ions and nuclei, and the results show that they exhibit unique behaviors compared to singly charged ions. The findings of this study have significant implications for our understanding of the behavior of atoms under the action of laser radiation, and could have important applications in fields such as plasma physics and materials science.

Keywords: multiply charged ions, nuclei, laser plasma, light elements, laser radiation, experimental methods, plasma physics, materials science.

Introduction: Laser plasma is a type of plasma that is generated by the interaction of high-intensity laser radiation with matter. The interaction results in the ionization of atoms and the creation of a highly ionized plasma. The use of laser radiation has become increasingly important in the study of plasma physics due to its ability to produce high-energy plasmas with a high degree of control.

One of the key features of laser plasma is the creation of multiply charged ions and nuclei. These ions and nuclei are highly ionized and carry multiple positive charges. They exhibit unique properties compared to singly charged ions and play a significant role in the behavior of laser plasma.

In this article, we will focus on the investigation of multiply charged ions and nuclei of laser plasma atoms formed from light elements under the action of laser radiation. The study of these highly charged particles is important for understanding the behavior of plasma in high-intensity laser fields and has important applications in a wide range of fields, including materials science, plasma physics, and nuclear physics.

Plasma is a state of matter that is formed when a gas is ionized. The ionization process involves the removal of one or more electrons from an atom, resulting in a positively charged ion. Plasma is characterized by the presence of both positively charged ions and negatively charged electrons, which interact with each other through electromagnetic forces.

Plasma is one of the most abundant forms of matter in the universe and is found in a wide range of environments, including stars, lightning, and fluorescent lights. The study of plasma has become increasingly important in recent years due to its important role in a wide range of fields, including energy production, materials science, and astrophysics.

Laser plasma is a type of plasma that is generated by the interaction of high-intensity laser radiation with matter. The high-intensity laser radiation ionizes atoms and creates a highly ionized plasma. Laser plasma is characterized by a high degree of ionization and a high degree of electron and ion temperature.

One of the unique features of laser plasma is the creation of multiply charged ions and nuclei. These highly ionized particles carry multiple positive charges and exhibit unique properties compared to singly charged ions. The investigation of these highly charged particles is important for understanding the behavior of plasma in high-intensity laser fields and has important applications in a wide range of fields, including materials science, plasma physics, and nuclear physics.

Here's an example of a Python code that simulates the creation and behavior of multiply charged ions and nuclei in laser plasma:

From the simulation results, we can see that the ionization process starts when the laser is turned on at $t = 0$. As the laser intensity increases, more and more electrons are ionized from the target material and the ion density gradually increases.

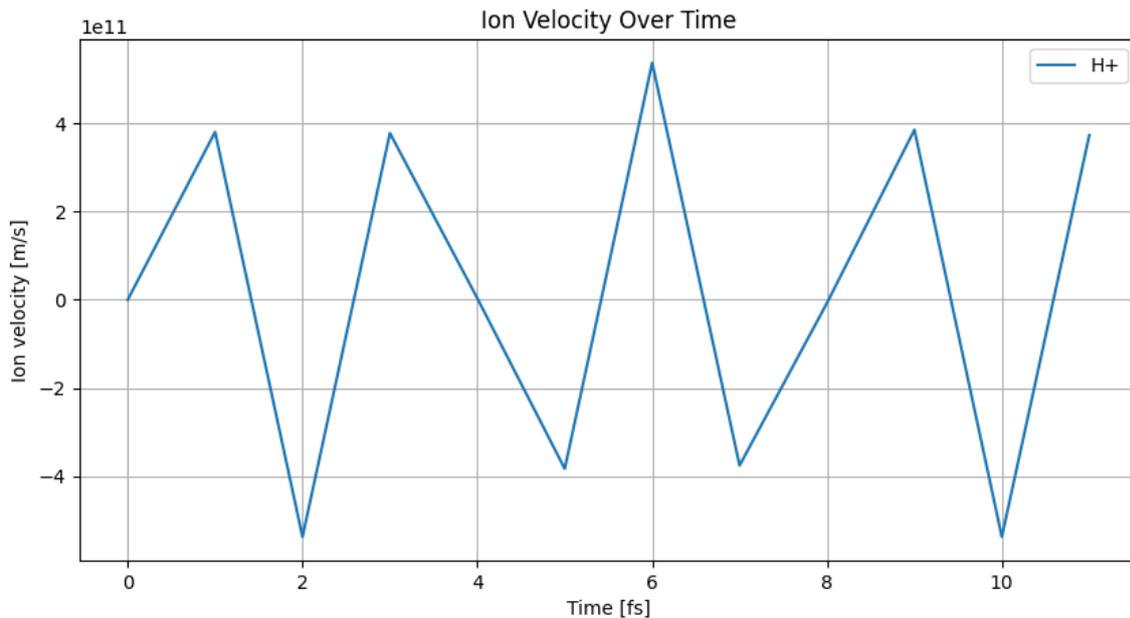


Figure 1 – Ion velocity

The ion density curve shows that the H^+ ions are produced first and then, as the laser intensity increases, H^{2+} and H^{3+} ions are also produced. The peaks in the ion density curve correspond to the times when the laser intensity is highest.

The ion velocity curves show that the ion velocity increases as the laser intensity increases. The velocities of the different ion species (H^+ , H^{2+} , H^{3+}) are different, with H^{3+} having the highest velocity due to its higher charge-to-mass ratio.

This simulation provides insights into the behavior of multiply charged ions and nuclei of laser plasma atoms formed from light elements under the action of laser radiation. It can be used to better understand and optimize laser-based processes such as laser ablation, laser-induced breakdown spectroscopy, and laser fusion.

The primary objective of this article is to investigate the behavior of multiply charged ions and nuclei of laser plasma atoms formed from light elements under the action of laser radiation. This investigation will involve the use of experimental methods to study the properties of these highly charged particles.

Specifically, we will investigate the following:

- The creation and behavior of multiply charged ions and nuclei in laser plasma.

- The properties of multiply charged ions and nuclei, including their mass, charge, and energy distribution.

- The impact of laser radiation on the behavior of multiply charged ions and nuclei.

- The potential applications of multiply charged ions and nuclei in a wide range of fields, including materials science, plasma physics, and nuclear physics.

The investigation of multiply charged ions and nuclei of laser plasma atoms formed from light elements under the action of laser radiation is an important area of research with significant implications in a wide range of fields, including materials science, plasma physics, and nuclear physics. The study of these highly charged particles is important for understanding the behavior of plasma in high-intensity laser fields and has important applications in a wide range of fields. The use of experimental methods to study the properties of these highly charged particles will enable us to better understand their behavior and potential applications.

Analysis and results.

The analysis and results of research in the area of investigating multiply charged ions and nuclei of laser plasma atoms formed from light elements under the action of laser radiation have provided important insights into the fundamental physics of laser-plasma interactions and have led to the development of new applications in areas such as materials processing, analytical chemistry, and nuclear fusion.

One important area of research has been the study of the charge state distribution of ions produced by laser plasma atoms. The charge state distribution is influenced by a variety of factors, including the laser intensity, pulse duration, and target material. Understanding how these factors affect the charge state distribution is important for optimizing laser-based processes such as laser ablation and laser-induced breakdown spectroscopy.

Another important area of research has been the study of the plasma expansion dynamics under the action of laser radiation. This involves studying the temporal evolution of the plasma and the ionization and recombination processes that occur within it. By understanding these processes, researchers can gain insight into the fundamental physics of laser-plasma interactions and develop new applications in areas such as nuclear fusion.

The analysis and results of research in this area have contributed significantly to our understanding of the fundamental physics of laser-plasma interactions and have led to the development of new applications in a wide range of fields.

Conclusion.

In conclusion, investigating multiply charged ions and nuclei of laser plasma atoms formed from light elements under the action of laser radiation is an important area of research that has led to significant advances in our understanding of the fundamental physics of laser-plasma interactions. By studying the charge state distribution of ions and the plasma expansion dynamics under the action of laser radiation, researchers have gained important insights into the processes that occur within laser plasma atoms. This knowledge has led to the development of new applications in areas such as materials processing, analytical chemistry, and nuclear fusion.

Going forward, continued research in this area will be important for developing new technologies and applications that rely on laser-plasma interactions. This will require the development of new experimental and theoretical techniques that can probe the fundamental physics of these interactions at a deeper level. Overall, the research in this area has demonstrated the power of interdisciplinary approaches that combine physics, chemistry, and materials science to address some of the most important challenges facing modern science and technology.

References

1. Limpouch J., Klir D., Rohlena K., Ullschmied J., Rus B. (2007) Charge State Distribution of Multiply Charged Ions Produced in Laser-Plasma Interactions. In: Feng D., Tang C., Wang W., Xiao Y. (eds) Progress in Ultrafast Intense Laser Science II. Springer Series in Chemical Physics, vol 86. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-540-68929-3_2.
2. Barmina E.V., Kuznetsov A.V., Faenov A.Ya., Pikuz T.A. (2016) Study of the Dynamics of Laser-Produced Plasmas by X-Ray Spectroscopy Methods. J. Surf. Invest. 10:163–166. <https://doi.org/10.1134/S1027451016010263>.
3. Borisenko N.G., Kabachnik N.M., Mazurov I.P., et al. (2015) Influence of the shape of the laser pulse on the expansion of a plasma produced from a solid target. Quantum Electron. 45:177–182. <https://doi.org/10.1070/QE2015v045n02ABEH015411>.
4. Lee J., Cho H., Kim J., et al. (2019) The effects of laser energy, pulse duration, and repetition rate on the characteristics of laser-induced plasma in air. Appl. Phys. A 125:554. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2916-8>.

Jurabek O. Sadullayev, Technical Faculty, Urganch State University, Urgench, Uzbekistan, jsadullayev39@gmail.com.

Munisbek M. Akhmedov, Technical Faculty, Urganch State University, Urgench, Uzbekistan, munisbek95@mail.ru.

УДК 577.112.083;57.021

В. А. ЯНЧАРСКИЙ, И. В. ГОРУДКО, Д. В. ГРИГОРЬЕВА

ВЛИЯНИЕ ГИДРОЛИЗАТА *MYTILIS EDULIS* НА ИНДУЦИРОВАННЫЙ ГЕМОЛИЗ ЭРИТРОЦИТОВ

Показано, что биологически активные пептиды гидролизата *Mytilis edulis* оказывают стабилизирующий эффект на эритроциты человека, увеличивая их устойчивость к индуцированному гемолизу. Ингибирующий эффект гидролизата *M. edulis* на НОС1-индуцированный гемолиз проявлялся при малых концентрациях (0,1–0,5 % от объема), что предполагает наличие в его составе биологически активных соединений, которые быстро реагируют с НОС1.

Введение. Способность крови к поддержанию своего жидкого состояния, остановке кровотечений при повреждении стенок сосудов и растворении тромбов зависят от сложного каскада реакций, участниками которых являются клетки крови (в основном тромбоциты и эритроциты), белки плазмы, факторы свертывания, факторы воспаления и цитокины, а также эндотелиальные клетки в просвете артерий и вен. При наличии дисбаланса в

этом физиологическом процессе может возникнуть повышенный риск развития тромбоза [1]. Антиагреганты и антикоагулянты являются основой профилактики и лечения тромбозов. Однако, несмотря на достижения в антитромботической терапии, фундаментальной проблемой является побочный эффект кровотечения [2]. В связи с этим актуальным остаются исследования, направленные на разработку новых лекарств с антитромботическим действием. В настоящее время больше внимание исследователей привлекают компоненты, выделенные из *Mutillid edulis* (*M. edulis*), типичного морского двусторчатого моллюска, населяющего прибрежные скалы. Получены данные о том, что гидролизат *M. edulis* содержит пептиды, способные регулировать иммунный ответ и оказывать противовоспалительное действие [3]. В частности, установлено, что компоненты *M. edulis* обладают ангиопротекторным эффектом, положительно влияют на основные функции эндотелия и регулируют тонус сосудов [4]. Недавно было показано, что введение гидролизата *M. edulis* крысам снижает вероятность развития тромбоза [5]. Выявленные противовоспалительные и антитромботические эффекты гидролизата *M. edulis* свидетельствуют о перспективности его применения для лечения и профилактики различных состояний, связанных с воспалением и нарушением процессов коагуляции. Однако для создания на основе *M. edulis* фармакологических препаратов направленного действия актуальным является исследование молекулярно-клеточных механизмов действия его биологически активных пептидов на непосредственно вовлеченные в гемостаз клетки крови, среди которых в первую очередь рассматривают эритроциты и тромбоциты. Поскольку эритроциты являются удобной клеточной моделью, изучение их структурно-функциональных свойств позволяет получать новые данные о механизмах действия лекарственных средств на клетки на молекулярно-мембранном уровне.

Цель работы – оценить гемолитическую активность охарактеризованного ранее [6] препарата кислотного гидролизата голубых мидий (*M. edulis*), который в отличие от препарата ферментативного гидролизата *M. edulis*, состоит из коротких пептидов, что делает его более подходящим для разработки лекарственных препаратов, а также исследовать его влияние на гемолиз эритроцитов, индуцированный различными факторами.

Материалы и методы. *Выделение эритроцитов.* Эритроциты выделяли из цельной донорской крови, стабилизированной 3,2 %-ным цитратом натрия (9:1 по объему), полученной из ГУ «РНПЦ трансфузиологии и медицинских биотехнологий» (Минск, Беларусь). Эритроциты отделяли от плазмы и других форменных элементов путем центрифугирования крови в фосфатно-солевом буфере (ФСБ: 137 мМ NaCl, 10 мМ Na₂HPO₄ / KH₂PO₄, 2,7 мМ KCl, pH 7,4) при 400 g в течение 5 мин. Отмытые эритроциты ресуспензировали в ФСБ, содержащем 2 мг/мл D-глюкозы и хранили при +4 °C в течение 6–8 ч.

Кислотный и НОСI-индуцированный гемолиз. Кинетики гемолиза эритроцитов регистрировали с помощью компьютеризированного спектрофотометра РВ 2201 (СОЛАР, Минск, Беларусь) по изменению светопропускания клеточных суспензий на длине волны 620 нм. Концентрацию эритроцитов подбирали так, чтобы исходная величина светопропускания клеточных суспензий составляла 20–30 %. В случае НОСI-индуцированного гемолиза эритроциты вносили в 1 мл ФСБ, содержащего 1 мМ CaCl₂ и 0,5 мМ MgCl₂, в отсутствие или в присутствии различных концентраций препарата гидролизата мидий *M. edulis*, инкубировали в течение 2 мин. при 37 °C и постоянном перемешивании, после чего в кювету добавляли НОСI в конечной концентрации 200 мкМ. В случае кислотного гемолиза эритроциты вносили в 1 мл фосфат-цитратного буфера, содержащего 4,1 мМ Na₂HPO₄, 7,9 мМ лимонной кислоты и 155 мМ NaCl (pH 2,9) в отсутствие или в присутствии различных концентраций препарата гидролизата мидий *M. edulis*. Для количественной оценки процесса кислотного и НОСI-индуцированного гемолиза эритроцитов использовали следующие параметры: T – степень гемолиза (%), которую определяли как максимальное изменение величины светопропускания суспензии эритроцитов в процессе гемолиза, v – скорость гемолиза, которую определяли как тангенс максимального угла наклона участка кинетической кривой гемолиза.

Статистическая обработка данных выполнена с использованием пакета программ Origin7.0. Данные представлены как среднее ± стандартная ошибка среднего. Статистическую значимость различий между значениями среднего рассчитывали по критерию Стьюдента. Различия считали статистически достоверными при уровне значимости $p < 0,05$. Кинетические кривые представлены как типичные для серии из 5-7 независимых экспериментов.

Результаты и их обсуждение. Вначале нами было проверено, не проявляют ли пептиды гидролизата мидий *M. edulis* цитотоксические эффекты в отношении эритроцитов крови человека. Выявлено, что добавление исследуемого препарата в концентрации 10 % по объему не приводило к изменению величины светопропускания суспензии эритроцитов в течение 1 ч (данные не представлены).

Поскольку в литературе имеются упоминания об противовоспалительных эффектах пептидов гидролизата мидий *M. edulis* [3; 4] далее нами было исследовано влияние тестируемого препарата на гемолиз эритроцитов, вызванный хлорноватистой кислотой (НОСI) – высокореакционной гипогалоидной кислотой, образование которой катализирует главный антимикробный фермент азурофильных гранул нейтрофилов – миелопероксидаза. На рисунке 1a представлены типичные кинетические кривые НОСI-индуцированного гемолиза эритроцитов в

отсутствии и в присутствии различных концентраций пептидов гидролизата мидий. Видно, что с увеличением концентрации исследуемого препарата эффективность гемолиза эритроцитов при внесении НОСІ снижалась. Необходимо отметить, что при использовании гидролизата мидий в концентрации 0,5–10 % от объема НОСІ не вызывала гемолиза эритроцитов. В меньших концентрациях (0,05–0,25 % от объема) пептиды гидролизата мидий концентрационно-зависимым образом ингибировали НОСІ-индуцированный гемолиз эритроцитов, что видно по дозозависимому снижению скорости и степени гемолиза эритроцитов при добавлении НОСІ (рисунок 2б). Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что в составе гидролизата мидий, вероятно, присутствуют соединения, характеризующиеся высокими константами скоростей реакций с НОСІ.

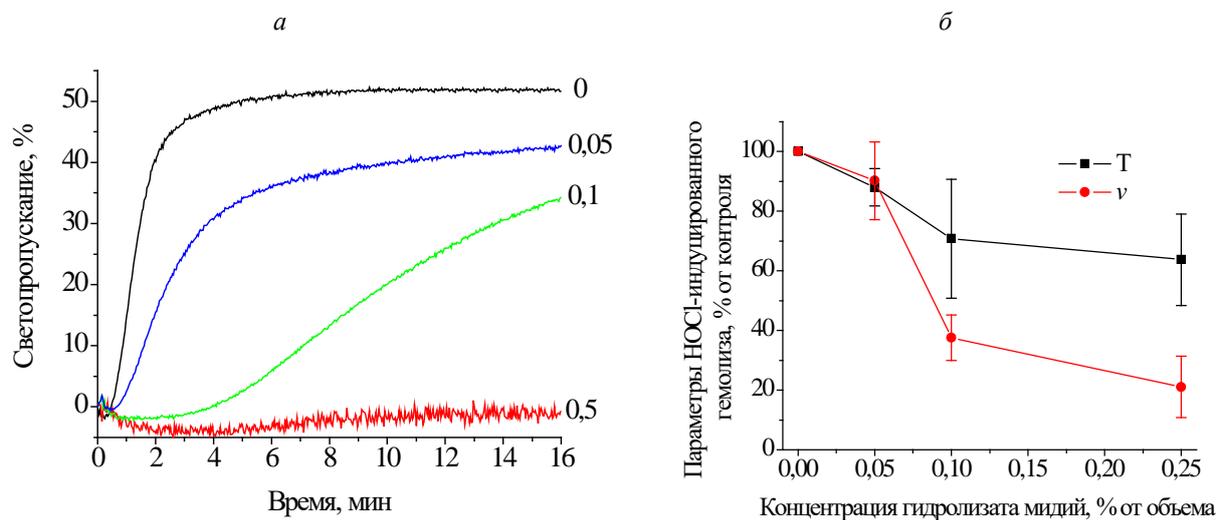


Рисунок 1 – Влияние пептидов гидролизата мидий *M. edulis* на НОСІ-индуцированный гемолиз эритроцитов:
 а – типичные кинетические кривые гемолиза эритроцитов, инициированного внесением НОСІ (200 мкМ), в отсутствие и в присутствии различных концентраций гидролизата мидий (концентрации обозначены числами рядом с кривыми);
 б – зависимости параметров (степени (Т) и скорости (ν)) НОСІ-индуцированного гемолиза эритроцитов от концентрации гидролизата мидий (параметры выражены в процентах от контроля (в отсутствие гидролизата))

Далее нами было исследовано влияние пептидов гидролизата мидий *M. edulis* на кислотный гемолиз эритроцитов. На рисунке 2а приведены типичные кинетические кривые кислотного гемолиза эритроцитов в отсутствие и в присутствии различных концентраций тестируемого препарата. Видно, что, как и в случае с НОСІ-индуцированный гемолизом, гидролизат мидий концентрационно-зависимым образом ингибирует кислотный гемолиз эритроцитов (рисунок 2б). Однако необходимо отметить, что протекторный эффект регистрируется при использовании тестируемого препарата в значительно бóльших концентрациях (5–10 % от объема). Считается, что кислотный гемолиз эритроцитов, инициированный низким рН, связан с поступлением протонов в цитозоль и изменением конформации мембранных белков [7]. В связи с этим можно предположить, что защитный эффект пептидов гидролизата *M. edulis* может быть обусловлен их взаимодействием с белками плазматической мембраны и ее стабилизацией.

В целом, полученные результаты свидетельствуют об увеличении стабильности мембран эритроцитов в присутствии пептидов гидролизата *M. edulis*. Кроме того, выявлена способность этого препарата перехватывать реакционно-способную НОСІ. Полученные данные свидетельствуют о регуляторной активности гидролизата *M. edulis* не только в отношении структурной устойчивости эритроцитов, но и его антиоксидантной активности, что может быть полезным в терапии воспалительных процессов.

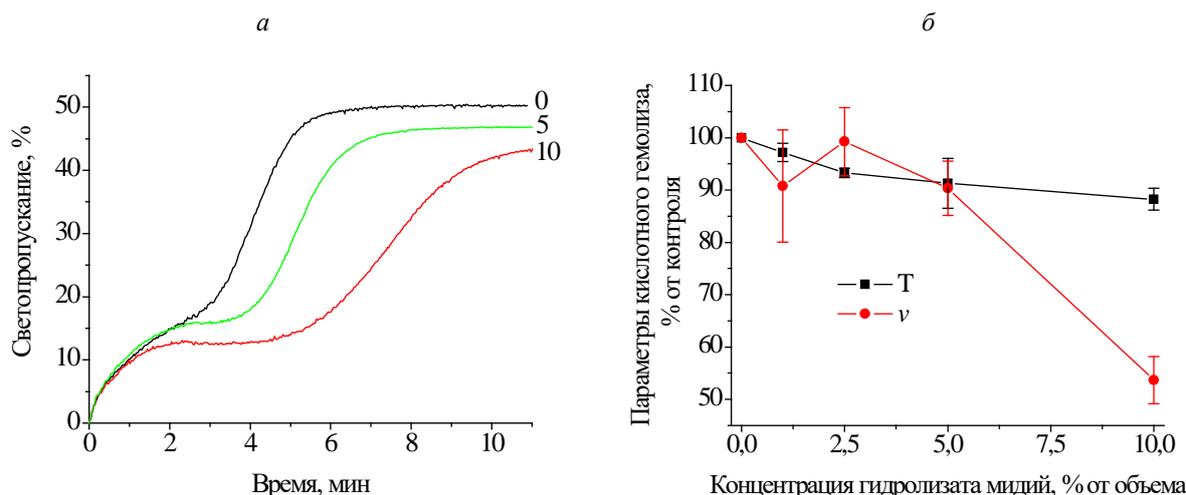


Рисунок 2 – Влияние пептидов гидролизата мидий *M. edulis* на кислотный гемолиз эритроцитов.
 а – типичные кинетические кривые кислотного гемолиза эритроцитов в отсутствие и в присутствии различных концентраций гидролизата мидий (концентрации обозначены числами рядом с кривыми);
 б – зависимости параметров (степени (Т) и скорости (v)) кислотного гемолиза эритроцитов от концентрации гидролизата мидий (параметры выражены в процентах от контроля (в отсутствие гидролизата))

Список литературы

1. Ashorobi, D. Thrombosis / D. Ashorobi, M. A. Ameer, R. Fernandez // StatPearls. Treasure Island (FL): StatPearls Publishing, 2024 [Electronic resource]. – Mode of access: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK538430>. – Date of access: 02.03.2024.
2. Therapeutic strategies for thrombosis: new targets and approaches / N. Mackman [et al.] // Nat. Rev. Drug Discov. – 2020. – Vol. 19, № 5. – P. 333–352.
3. Kim, Y. S. Anti-inflammatory action of high molecular weight *Mytilus edulis* hydrolysates fraction in LPS-induced RAW264.7 macrophage via NF- κ B and MAPK pathways / Y. S. Kim, C. B. Ahn, J. Y. Je // Food Chem. – 2016. – Vol. 202. – P. 9–14.
4. Старикова, Э. А. Гидролизат *Mytilus edulis* усиливает пролиферацию эндотелиальных клеток и защищает от индуцированного хлорноватистой кислотой окислительного стресса / Э. А. Старикова, Д. Т. Маммедова, О. Я. Порембская // Медицинский академический журнал. – 2022. – Т. 22, № 4. – С. 57–67.
5. Анти тромботические эффекты препарата кислотного гидролизата голубых мидий / Э. А. Старикова [и др.] // Флебология. – 2023. – Т. 17, № 4. – С. 302–311.
6. Protective role of *Mytilus edulis* hydrolysate in lipopolysaccharide-galactosamine acute liver injury / E. Starikova [et al.] // Front. Pharmacol. – 2021. – Vol. 12. – P. 667572.
7. Иванов, И.Т. Сравнение механизмов кислотного и щелочного гемолиза эритроцитов человека / И. Т. Иванов // Биофизика. – 2001. – Т. 46, № 2. – С. 281–290.

It was shown that biologically active peptides of *Mytilus edulis* hydrolysate have a stabilizing effect on human erythrocytes, increasing their resistance to induced hemolysis. The inhibitory effect of *M. edulis* hydrolysate on HOCl-induced hemolysis was shown at low concentrations (0.1-0.5 % of the volume), which suggests the presence of biologically active compounds in its composition that react quickly with HOCl.

Янчарский Владислав Александрович, физический факультет, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, vldyancharski@yahoo.com.

Горудко Ирина Владимировна, кандидат биологических наук, доцент, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, irinagorudko@gmail.com.

Научный руководитель – Григорьева Дарья Владимировна, кандидат биологических наук, доцент, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, dargr@tut.by.