



ЖУРНАЛ
БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ФИЗИКА

JOURNAL
OF THE BELARUSIAN STATE UNIVERSITY

PHYSICS

Издается с января 1969 г.
(до 2017 г. – под названием «Вестник БГУ.
Серия 1, Физика. Математика. Информатика»)
Выходит три раза в год

1

2026

МИНСК
БГУ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор	ВОРОПАЙ Е. С. – доктор физико-математических наук, профессор; профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь. E-mail: voropay@bsu.by
Заместитель главного редактора	ТИВАНОВ М. С. – кандидат физико-математических наук, доцент; декан физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь. E-mail: tivanov@bsu.by
Ответственный секретарь	КОВАЛЬ О. С. – кандидат физико-математических наук; доцент кафедры высшей математики и математической физики физического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь. E-mail: kabanovaos@bsu.by
<i>Анищик В. М.</i>	Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
<i>Бондаренко Г. Г.</i>	Московский институт электроники и математики Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики», Москва, Россия.
<i>Жуковский П. В.</i>	Люблинский технический университет, Люблин, Польша.
<i>Кислицин С. Б.</i>	Институт ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан, Алма-Ата, Казахстан.
<i>Козлов С. А.</i>	Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия.
<i>Кучинский П. В.</i>	НИУ «Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко» Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
<i>Максименко С. А.</i>	НИУ «Институт ядерных проблем» Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
<i>Маскевич С. А.</i>	Международный государственный экологический институт им. А. Д. Сахарова Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
<i>Машлан М.</i>	Оломоуцкий университет им. Палацкого, Оломоуц, Чехия.
<i>Патрин А. А.</i>	Кошалинский технический университет, Кошалин, Польша.
<i>Погребняк А. Д.</i>	Сумский государственный университет, Сумы, Украина.
<i>Рамакришна Редди К. Т.</i>	Университет Шри Венкатесвара, Тирупати, Индия.
<i>Ремнев Г. Е.</i>	Томский политехнический университет, Томск, Россия.
<i>Толстик А. Л.</i>	Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
<i>Туроверов К. К.</i>	Институт цитологии Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия.
<i>Ушаков Д. В.</i>	Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
<i>Хайнццманн Р.</i>	Институт физической химии Йенского университета, Йена, Германия.
<i>Чалов В. Н.</i>	Имперский колледж Лондона, Лондон, Великобритания.
<i>Шандаров С. М.</i>	Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск, Россия.

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

<i>Ануфрик С. С.</i>	Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь.
<i>Гусев О. К.</i>	Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь.
<i>Казак Н. С.</i>	Государственное научно-производственное объединение «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника» Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
<i>Килин С. Я.</i>	Национальная академия наук Беларуси, Минск, Беларусь.
<i>Кононов В. А.</i>	СП «ЛОТИС ТИИ», Минск, Беларусь.
<i>Маляревич А. М.</i>	Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь.
<i>Пенязьков О. Г.</i>	Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
<i>Пилипенко В. А.</i>	Государственный центр «Белмикрoанализ» филиала НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл» – управляющей компании холдинга «Интеграл», Минск, Беларусь.
<i>Плетюхов В. А.</i>	Брестский государственный университет им. А. С. Пушкина, Брест, Беларусь.
<i>Семченко И. В.</i>	Государственное научно-производственное объединение «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника» Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
<i>Федосюк В. М.</i>	ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь.
<i>Шкадаревич А. П.</i>	Научно-производственное унитарное предприятие «Научно-технический центр “ЛЭМТ” БелОМО», Минск, Беларусь.

EDITORIAL BOARD

Editor-in-chief	VOROPAY E. S. , doctor of science (physics and mathematics), full professor; professor at the department of laser physics and spectroscopy, faculty of physics, Belarusian State University, Minsk, Belarus. E-mail: voropay@bsu.by
Deputy editor-in-chief	TIVANOV M. S. , PhD (physics and mathematics), docent; dean of the faculty of physics, Belarusian State University, Minsk, Belarus. E-mail: tivanov@bsu.by
Executive secretary	KOVAL O. S. , PhD (physics and mathematics); associate professor at the department of higher mathematics and mathematical physics, faculty of physics, Belarusian State University, Minsk, Belarus. E-mail: kabanovaos@bsu.by

<i>Anishchik V. M.</i>	Belarusian State University, Minsk, Belarus.
<i>Bondarenko G. G.</i>	Moscow Institute of Electronics and Mathematics of the National Research University «Higher School of Economics», Moscow, Russia.
<i>Chalov V. N.</i>	Imperial College London, London, United Kingdom.
<i>Heintzmann R.</i>	Institute of Physical Chemistry of the Jena University, Jena, Germany.
<i>Kislitsin S. B.</i>	Institute of Nuclear Physics of the Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan.
<i>Kozlov S. A.</i>	Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia.
<i>Kuchinski P. V.</i>	A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.
<i>Maksimenko S. A.</i>	Institute for Nuclear Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.
<i>Maskevich S. A.</i>	International Sakharov Environmental Institute of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.
<i>Maslan M.</i>	Palacký University, Olomouc, Czech Republic.
<i>Patryn A. A.</i>	Politechnika Koszalińska, Koszalin, Poland.
<i>Pogrebnjak A. D.</i>	Sumy State University, Sumy, Ukraine.
<i>Ramakrishna Reddy K. T.</i>	Sri Venkateswara University, Tirupati, India.
<i>Remnev G. E.</i>	Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia.
<i>Shandarov S. M.</i>	Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, Russia.
<i>Tolstik A. L.</i>	Belarusian State University, Minsk, Belarus.
<i>Turoverov K. K.</i>	Institute of Cytology of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia.
<i>Ushakov D. V.</i>	Belarusian State University, Minsk, Belarus.
<i>Zhukowski P. V.</i>	Lublin University of Technology, Lublin, Poland.

EDITORIAL COUNCIL

<i>Anufrik S. S.</i>	Yanka Kupala State University of Grodno, Grodno, Belarus.
<i>Fedosyuk V. M.</i>	State Scientific and Production Association «Scientific and Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus», Minsk, Belarus.
<i>Gusev O. K.</i>	Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus.
<i>Kazak N. S.</i>	State Scientific and Production Association «Optics, Optoelectronics and Laser Technology» of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
<i>Kilin S. Y.</i>	National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
<i>Kononov V. A.</i>	«LOTIS TII», Minsk, Belarus.
<i>Malyarevich A. M.</i>	Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus.
<i>Penyazkov O. G.</i>	A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
<i>Pilipenko V. A.</i>	JSC «Integral», Minsk, Belarus.
<i>Pletyukhov V. A.</i>	Brest State University named after A. S. Pushkin, Brest, Belarus.
<i>Semchenko I. V.</i>	State Scientific and Production Association «Optics, Optoelectronics and Laser Technology» of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
<i>Shkadarevich A. P.</i>	Unitary Enterprise «STC “LEMT” of the BelOMO», Minsk, Belarus.

УДК 544.032.65

МОРФОЛОГИЯ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ, ЦИНКА, МЕДИ И КОБАЛЬТА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ МИШЕНЕЙ ПОД ВОДОЙ

С. С. АНУФРИК¹⁾, С. Н. АНУЧИН¹⁾, Н. Н. КУРЬЯН¹⁾, Н. Г. ВАЛЬКО¹⁾

¹⁾Гродненский государственный университет им. Янки Купалы,
ул. Ожешко, 22, 230023, г. Гродно, Беларусь

Аннотация. Наночастицы никеля, цинка, меди и кобальта получены из различных твердофазных, в том числе гальванических, материалов при импульсной лазерной абляции в дистиллированной воде. Представлена экспериментальная лазерная установка, а также изложена методика проведения исследования. Проанализированы данные, полученные методами атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии, для определения размерных

Образец цитирования:

Ануфрик СС, Анучин СН, Курьян НН, Валько НГ. Морфология наночастиц никеля, цинка, меди и кобальта, синтезированных при лазерной абляции гальванических мишеней под водой. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2026;1:4–12.
EDN: CSMLMC

For citation:

Anufrick SS, Anuchin SN, Kurian NN, Valko NG. Morphology of nickel, zinc, copper and cobalt nanoparticles synthesised by laser ablation of galvanic targets underwater. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2026;1:4–12. Russian.
EDN: CSMLMC

Авторы:

Славамир Степанович Ануфрик – доктор физико-математических наук, профессор; профессор кафедры теоретической физики и теплотехники физико-технического факультета.

Сергей Николаевич Анучин – заведующий лабораторией компьютерного моделирования физических процессов, лабораторией лазерной физики и технологий и лабораторией термодинамики, гидродинамики и теплообмена кафедры теоретической физики и теплотехники физико-технического факультета.

Николай Николаевич Курьян – старший преподаватель кафедры современных технологий программирования факультета математики и информатики.

Наталья Георгиевна Валько – доктор физико-математических наук, доцент; профессор кафедры общей физики физико-технического факультета.

Authors:

Slavamir S. Anufrick, doctor of science (physics and mathematics), full professor; professor at the department of theoretical physics and heat engineering, faculty of physics and technology.
anufrick@grsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-5761-4965>

Sergei N. Anuchin, head of the laboratory of computer modelling of physical processes, laboratory of laser physics and technology and laboratory of thermodynamics, hydrodynamics and heat transfer, department of theoretical physics and heat engineering, faculty of physics and technology.
anuchin_sn@grsu.by

<https://orcid.org/0000-0003-4699-4349>

Nikolay N. Kurian, senior lecturer at the department of modern programming technologies, faculty of mathematics and informatics.
kuryn_nn@grsu.by

<https://orcid.org/0009-0004-5047-1457>

Natalia G. Valko, doctor of science (physics and mathematics), docent; professor at the department of general physics, faculty of physics and technology.
n.valko@grsu.by

<https://orcid.org/0009-0009-5269-0043>

и спектральных характеристик, габитуса изучаемых наночастиц. Выявлено, что преимущественно формируются частицы размерами до 100 нм. Доля более крупных частиц невелика. Обнаружено, что при абляции гальванических пленок образуются частицы, форма которых близка к сферической. При абляции гальванических сплавов никеля, цинка и меди создаются конгломераты в виде цепочек из наноструктур пирамидальной формы. Полученные экспериментальные материалы сопоставлены с литературными данными, сформулированы аргументированные выводы. Результаты исследования представляют интерес с точки зрения теории и технологии формирования наноструктур при взаимодействии лазерного излучения с металлами.

Ключевые слова: лазерная абляция; цветные металлы; наночастицы; спектры.

MORPHOLOGY OF NICKEL, ZINC, COPPER AND COBALT NANOPARTICLES SYNTHESISED BY LASER ABLATION OF GALVANIC TARGETS UNDERWATER

S. S. ANUFRICK^a, S. N. ANUCHIN^a, N. N. KURIAN^a, N. G. VALKO^a

^a*Yanka Kupala State University of Grodno, 22 Azheshka Street, Grodno 230023, Belarus*

Corresponding author: S. S. Anufriick (anufriick@grsu.by)

Abstract. Nickel, zinc, copper and cobalt nanoparticles were obtained from various solid-phase (including galvanic) materials using pulsed laser ablation in distilled water. An experimental laser setup, as well as a methodology for conducting experimental studies are presented. Data obtained by atomic force microscopy and transmission electron microscopy are analysed to determine the size and spectral characteristics, habit of the nanoparticles. It was found that particles up to 100 nm in size are predominantly formed. The proportion of larger particles is small. It was discovered that particles close to spherical in shape are formed during galvanic film ablation. During ablation of galvanic alloys of nickel, zinc and copper, conglomerates in the form of chains of pyramidal nanostructures are appeared. The obtained experimental materials are compared with literature data, and reasoned conclusions are formulated. The results of the study are of interest from the point of view of the theory and technology of nanostructure formation during the interaction of laser radiation with metals.

Keywords: laser ablation; non-ferrous metals; nanoparticles; spectra.

Введение

В настоящее время особое внимание уделяется исследованиям взаимосвязи размерных параметров наночастиц цветных металлов с их физическими и химическими свойствами [1–5]. Наноструктурированные материалы широко используются в различных отраслях промышленности, оптоэлектронике, нанопотонике, машиностроении, а также применяются для получения новых композитных сред с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Важную роль играют способы синтеза наночастиц, среди которых наиболее предпочтительным является метод лазерной абляции. Он позволяет варьировать размерные параметры наночастиц, отличается экспрессностью и простотой. В исследованиях [6; 7] получены наночастицы благородных металлов при лазерной абляции в жидкости с использованием лазера на парах меди и Nd : YAG-лазера. В публикации [8] показано, что поверхность медных частиц, образованных при лазерной абляции в воде, быстро окисляется или взаимодействует с водой с образованием гидроксида из-за высокой химической активности меди. Авторы работы [9] изучили механизм формирования наночастиц золота и серебра в водном коллоидном растворе додецилсульфата натрия в зависимости от плотности энергии, размера лазерного пятна и частоты лазерных импульсов. Установлено, что при фиксированной плотности энергии излучения и уменьшении частоты лазерных импульсов увеличивается вынос вещества в окружающую жидкость. Большое внимание исследователей уделено абляции благородных металлов, таких как золото, серебро и платина. Ряд публикаций касаются абляции меди, свинца, титана и других металлов, а также композитных материалов. В зависимости от среды, в которой происходит процесс, возможно образование частиц, идентичных по составу материалу мишени, или, что особенно характерно для металлов, получение их оксидов, карбидов, гидроксидов.

В работе [10] показано, что при абляции в воде никеля, цинка и хрома преимущественно образуются частицы размерами до 100 нм, а при абляции твердого сплава марки ВК8 – частицы размерами до 200 нм. Выявлена зависимость параметров распределения частиц по размерам от условий их синтеза. Показано,

что при абляции в воде формируются частицы, форма которых близка к сферической, а при абляции твердосплавного материала – частицы хлопьевидной формы с развитой поверхностью.

Авторы исследования [11] установили полидисперсность продуктов импульсной абляции металлических мишеней в водной среде, что свидетельствует о протекании различных механизмов образования частиц. Именно под воздействием лазерного импульса на поверхности мишени одновременно происходят плавление, взрывоподобное испарение и локальное разрушение мишени в результате действия ударной волны и термоупругих напряжений.

При абляции никелевой мишени в дистиллированной воде и этаноле образуются наноструктуры со средним поперечным размером 30–50 нм. Они имеют кристаллографическую огранку и являются кристаллическими [12; 13].

В результате проведения исследования [14] было установлено, что абляция кобальта в воде с использованием излучения третьей гармоники Nd : YAG-лазера приводит к получению наночастиц сесквиоксида кобальта.

Актуальность гальванических покрытий обусловлена высокими свойствами защиты от факторов внешнего воздействия, надежностью по отношению к ударным нагрузкам, длительным сроком службы. Кроме того, они придают эффектный внешний вид изделиям.

В спектрах оптической плотности наносuspензий алюминия наблюдается поглощение в ультрафиолетовой области спектра, что характерно для многих металлических материалов. Данные рентгеновской дифрактометрии подтверждают наличие металлических частиц в продуктах импульсной лазерной абляции алюминия сразу после их получения [15]. По всей видимости, сразу после синтеза в наносuspензии содержится довольно большое количество металлических частиц в составе пассивирующей оксидной пленки. С течением времени происходит агрегатирование продуктов абляции в более крупные образования, меняется габитус частиц, протекают структурные изменения, начинают преобладать частицы пластинчатой формы.

Анализ литературы и интернет-источников показал, что механизм формирования наночастиц цветных металлов в различных средах изучен не в полной мере, несмотря на наличие множества работ на данную тему. Отсутствуют результаты исследования влияния лазерного излучения умеренной интенсивности и плотности энергии на концентрацию, размеры и форму наночастиц, образующихся при абляции гальванических сплавов в водной среде. Цель работы – выявление новых закономерностей в процессе воздействия лазерного излучения умеренной интенсивности с плотностью энергии 0,3–0,4 Дж/см² и длиной волны 1064 нм на морфологию и размерные параметры осажденных из коллоидных растворов наноструктур цветных металлов в водной среде.

Используемая аппаратура

Облучение поверхности исследуемых образцов гальванических сплавов никеля, цинка, меди и кобальта проводилось на экспериментальной установке, представленной на рис. 1. Источником излучения являлся Nd³⁺ : YAG-лазер LS-2147 (LOTIS III, Беларусь – Япония), работающий в режиме модуляции добротности на длине волны 1,06 мкм с частотой следования лазерных импульсов 10 Гц. Длительность лазерного импульса составляла 16 нс при энергии генерации 300 мДж. Лазерная абляция гальванических сплавов осуществлялась в водной среде в течение 20 мин. Образцы помещались в стеклянную кювету с дистиллированной водой объемом 20 мл. Лазерное излучение фокусировалось длиннофокусной линзой ($F = 614$ мм) на поверхности мишени в жидкости. Толщина слоя воды над поверхностью образца составляла 15 мм.

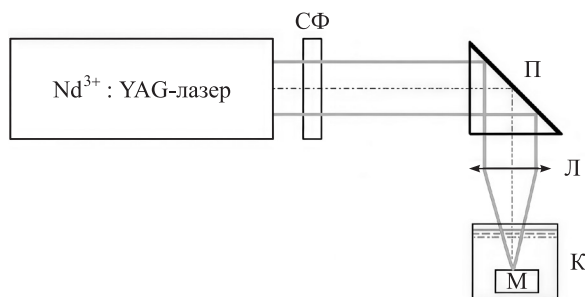


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: СФ – светофильтр марки СЗС-23;

П – поворотная призма; Л – фокусирующая линза ($f = 614$ мм);

К – кварцевая кювета с дистиллированной водой; М – мишень (металл)

Fig. 1. Scheme of an experimental setup: СФ – light filter type СЗС-23;

П – rotary prism; Л – focusing lens ($f = 614$ mm);

К – quartz cuvette with distilled water; М – target (metal)

Выбор сплавов никеля, цинка, меди и кобальта обусловлен необходимостью разработки методик получения с помощью лазерной абляции наночастиц металлов и сплавов широкого класса, осажденных гальваническим методом, который является энергоэффективным и менее трудозатратным методом и позволяет получать более чистые металлы и сплавы. Данные цветные металлы широко применяются в приборо- и машиностроении. Наночастицы цветных металлов обладают локализованным поверхностным плазмонным резонансом – нелинейным откликом на излучение видимого и ближнего диапазонов инфракрасного излучения. Уникальные свойства наночастиц благородных металлов привлекательны для создания металлоорганических комплексов с красителями, переносящих энергию плазмонного резонанса, а также для применения в фотовольтаике, катализе, оптоэлектронике, квантовой электронике и фотонике.

Спектры поглощения наносuspensions исследуемых наночастиц регистрировались на спектрофотометре Spexord-200 (*Analytik Jena*, Германия). Изучение морфологии и размерных параметров наночастиц, осажденных на диэлектрические покрытия, проводилось с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе NT-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь), а также с применением просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-1011 (*JEOL*, Япония).

Результаты и их обсуждение

Осаждение полученных наночастиц металлов из коллоидных растворов осуществлялось путем последовательного нанесения растворов на диэлектрическую подложку и выпаривания их каждой капли. Выпаривание коллоидных растворов наночастиц производилось в сушильном шкафу при температуре 25 °С. Наночастицы осаждались на покровные стекла с высокой степенью чистоты поверхности (рис. 2).

Возможность образования конгломератов в коллоидном растворе наночастиц исследуемых металлов может обуславливаться использованием дистиллированной воды без добавок стабилизаторов, что подтверждается спектрами поглощения, АСМ-снимками, а также сведениями авторов исследований [11; 12]. Разница в изображениях АСМ и ПЭМ может быть связана с различием в методиках нанесения и исследования наночастиц. ПЭМ позволяет получать более точные результаты о форме и размерах наночастиц, поскольку исключается влияние подложки.

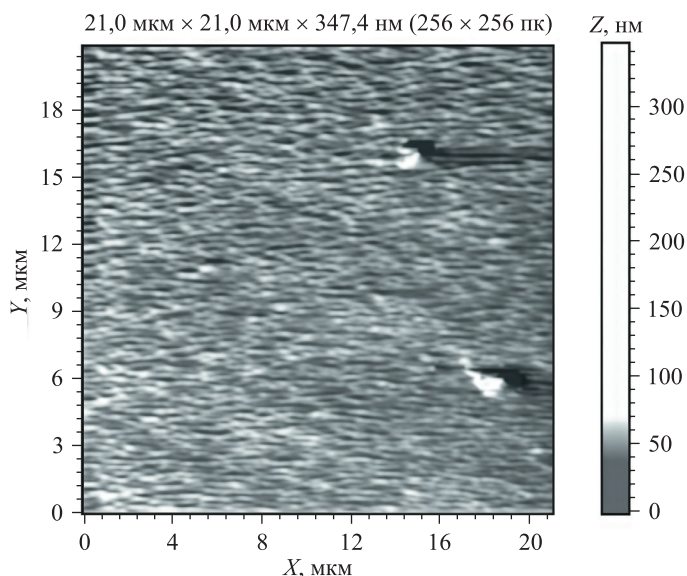


Рис. 2. АСМ-снимок стеклянной подложки без покрытия

Fig. 2. Atomic force microscopy (AFM) image of an uncoated glass substrate

Сначала были исследованы спектры электронного поглощения коллоидных растворов наночастиц, полученных при лазерной абляции гальванических сплавов никеля, цинка, меди и кобальта (рис. 3). Все спектры имеют характерные максимумы в области ультрафиолетового излучения, связанные с наличием наночастиц в растворе. Для спектра наночастиц никеля характерно наличие слабого максимума ($D = 0,2$) в области длин волн 260–280 нм. В отношении спектра наночастиц цинка наблюдается два максимума – сравнительно узкий максимум в области длины волны 270 нм и пологий максимум в области длины волны 400 нм. Спектр наночастиц меди представлен довольно широкой полосой поглощения в области длин волн 280–400 нм. Для наносuspensions кобальта характерно наличие интенсивной полосы поглощения, которая содержит три слабых максимума, расположенных в области длин волн 230–400 нм, причем наиболее интенсивный максимум соответствует длине волны 230 нм.

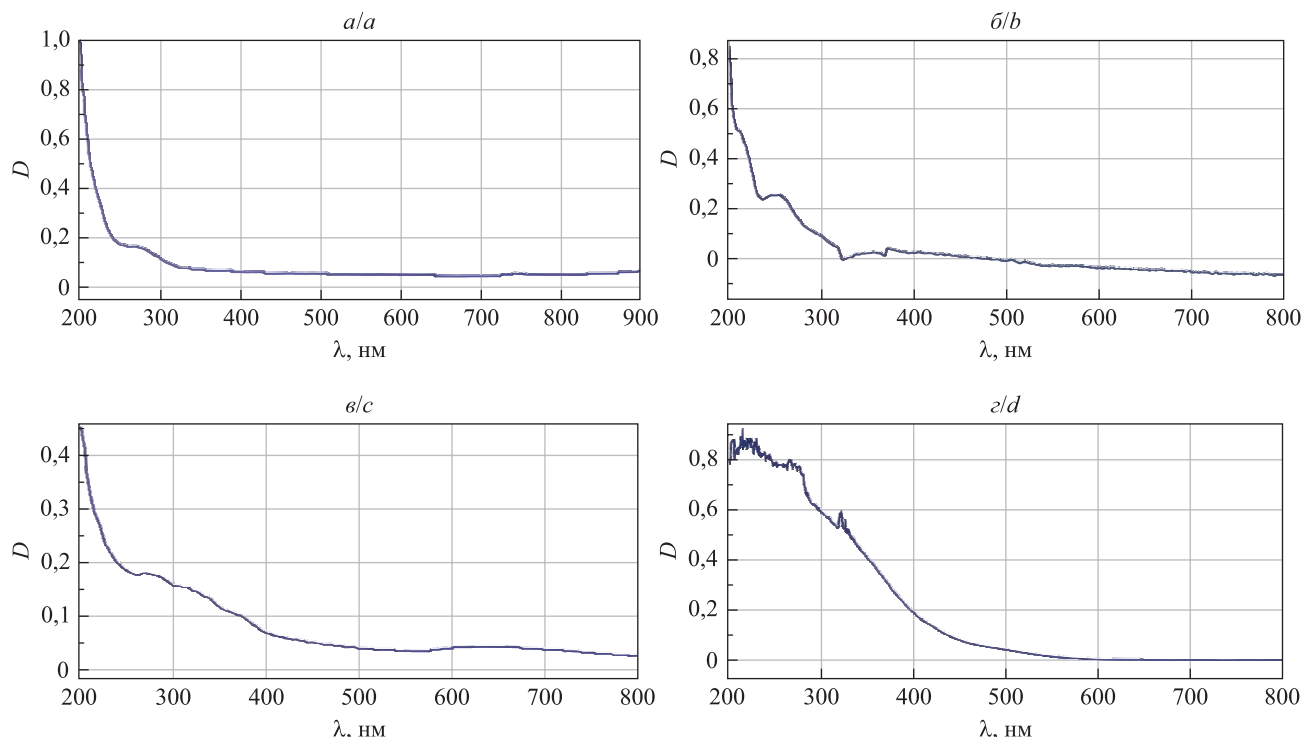


Рис. 3. Спектры оптической плотности коллоидных растворов наночастиц никеля (а), цинка (б), меди (в) и кобальта (г)

Fig. 3. Optical density spectra of colloidal solutions of nickel (a), zinc (b), copper (c) and cobalt (d) nanoparticles

Далее гальванические металлы осаждались на диэлектрические покрытия. Для определения морфологии, размерных параметров и формы полученных наночастиц использовались методы зондовой микроскопии и ПЭМ. В целях интерпретации наблюдаемых максимумов в спектрах коллоидных растворов наночастиц и установления их корреляции с размерными параметрами наночастиц также применялись методы зондовой микроскопии и ПЭМ.

На рис. 4 приведен АСМ-снимок адсорбированных из коллоидного раствора наночастиц никеля, полученных при абляции гальванического никеля в дистиллированной воде. Данное изображение содержит как мелкие наночастицы, так и более крупные конгломераты, расположенные цепочками. Средний размер наиболее мелких наночастиц находится в диапазоне 30–50 нм, они имеют овальную по основанию форму. Характерные размеры отдельных конгломератов пирамидальной формы составляют около 1,0–1,5 мкм по основанию и до 900 нм по высоте.

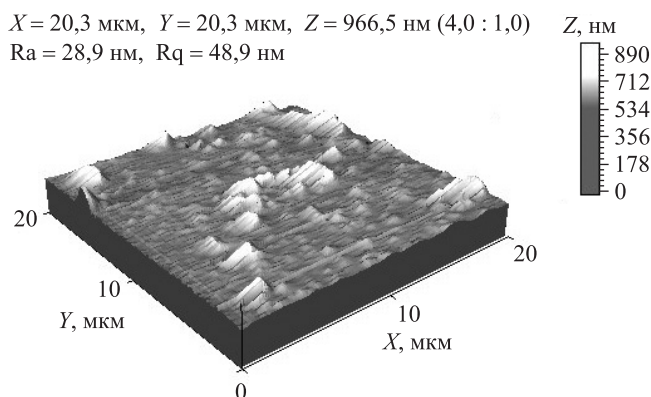


Рис. 4. АСМ-снимок наночастиц никеля

Fig. 4. AFM image of nickel nanoparticles

АСМ-снимок осажденных из коллоидного раствора наночастиц гальванического цинка представлен на рис. 5. На нем наблюдается волнообразное покрытие, наноструктуры распределены вдоль одной из координатных осей. Размеры наноструктур достигают примерно 600 нм на гребне и 200 нм во впадинах.

В целом покрытие образовано нитевидными наночастицами размерами 25–35 нм без выраженной структуризации. Вместе с тем выделяется единичный конгломерат размером около $1,0 \times 0,5$ мкм.

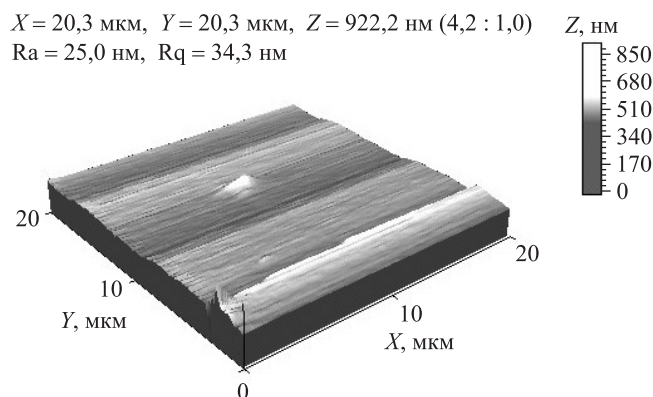


Рис. 5. АСМ-снимок наночастиц цинка
Fig. 5. AFM image of zinc nanoparticles

На рис. 6 приведен АСМ-снимок осажденных из коллоидного раствора наночастиц гальванической меди. Покрытие имеет столбчатую структуру, которая состоит из крупных призматических конгломератов, расположенных под углом около 30° к поверхности. Размеры образовавшихся структур (кристаллитов) равны приблизительно $2,0 \times 0,9$ мкм по основанию и до 450 нм по высоте.

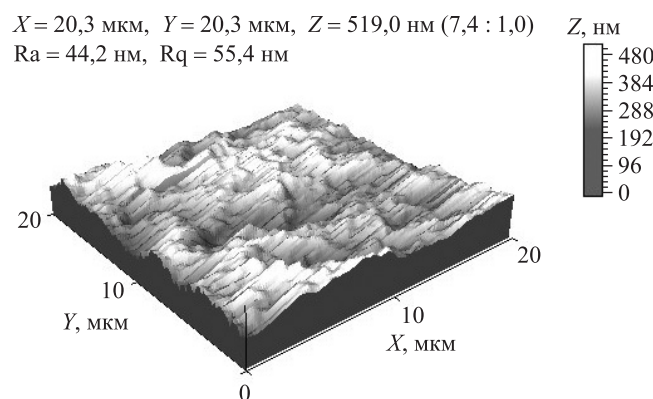


Рис. 6. АСМ-снимок наночастиц меди
Fig. 6. AFM image of copper nanoparticles

АСМ-снимок осажденных из коллоидного раствора наночастиц гальванического кобальта представлен на рис. 7. Поверхность содержит упорядоченные вытянутые конгломераты в виде цепочки, образованные из наноструктур пирамидальной формы различных размеров и разной степени агрегации. Размеры наблюдаемых конгломератов равны $3,0 \times 1,5$ мкм по основанию и до 500 нм по высоте. Наиболее мелкие наночастицы имеют диаметр 28–40 нм.

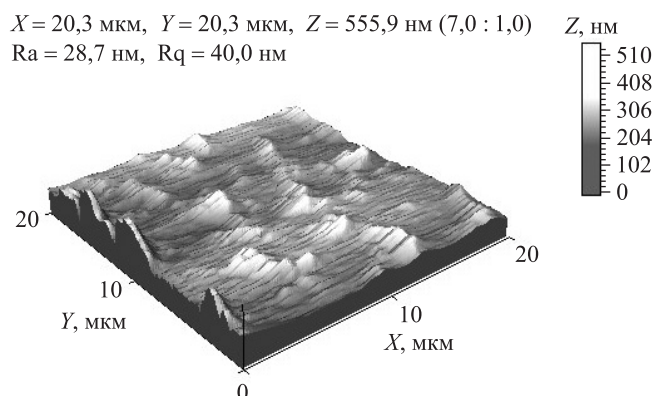


Рис. 7. АСМ-снимок наночастиц кобальта
Fig. 7. AFM image of cobalt nanoparticles

Затем для выяснения характерных размеров и формы аблированных наночастиц исследуемых металлов были получены их ПЭМ-снимки. Данные ПЭМ позволяют более точно определить распределение и размер наночастиц, их габитус. Поскольку адсорбция наночастиц из суспензии на диэлектрические подложки неизбежно связана с их взаимодействием с поверхностью, ее диэлектрическими и другими физико-химическими свойствами, ПЭМ исключает такое взаимодействие, так как наночастицы из коллоидного раствора осаждаются на измерительную сетку электронного микроскопа.

Как видно из рис. 8, наночастицы никеля сформировали цепочку сфер различного диаметра. Наиболее мелкие наночастицы (на снимке имеют серый цвет), размеры которых составили около 10 нм и менее, связаны между собой и представлены в большей степени. Средние наночастицы диаметром приблизительно 10 нм располагаются изолированно и составляют около 50 % всех наночастиц. Наиболее крупные сферические наночастицы, образованные, вероятно, слиянием более мелких наночастиц и имеющие диаметр около 50 нм, распределены хаотично и представлены в незначительном количестве (около 20 % всех наночастиц).

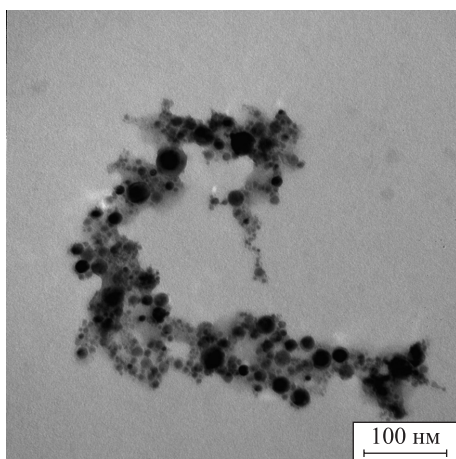


Рис. 8. ПЭМ-снимок наночастиц никеля

Fig. 8. Transmission electron microscopy (TEM) image of nickel nanoparticles

ПЭМ-снимок наночастиц цинка (рис. 9) содержит в основном мелкие сферические структуры диаметром 10–15 нм. Все они являются различимыми, но располагаются довольно близко друг к другу и вследствие взаимного протяжения образуют хаотичные по размеру скопления. На изображении видны более крупные наночастицы (размерами 80–110 нм), которые сформированы, вероятно, из более мелких наночастиц. Мелкие наночастицы имеют тенденцию к прилипанию друг к другу.

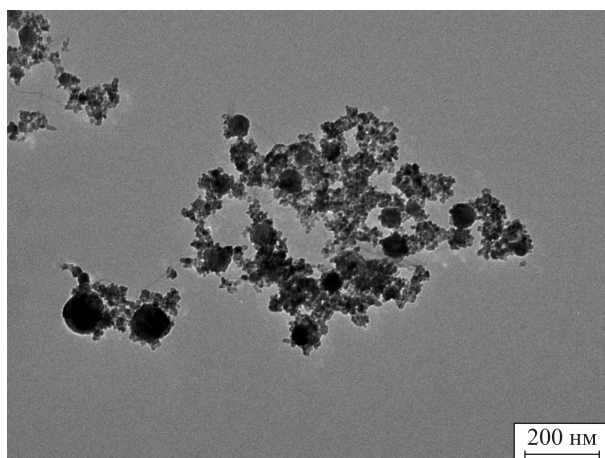


Рис. 9. ПЭМ-снимок наночастиц цинка

Fig. 9. TEM image of zinc nanoparticles

Наночастицы меди представлены на ПЭМ-снимке (рис. 10) преимущественно двумя типами обособленных околосферических наночастиц. Наиболее мелкие наночастицы, диаметр которых достигает 10–20 нм, содержатся в большем количестве и составляют 70 % всех наночастиц. Более крупные

наночастицы, имеющие размеры 30–50 нм, образованы, вероятно, агломерацией более мелких наночастиц и представлены в небольшом количестве (30 % всех наночастиц). Габитус наночастиц изменяется от сферического до эллипсоидного.

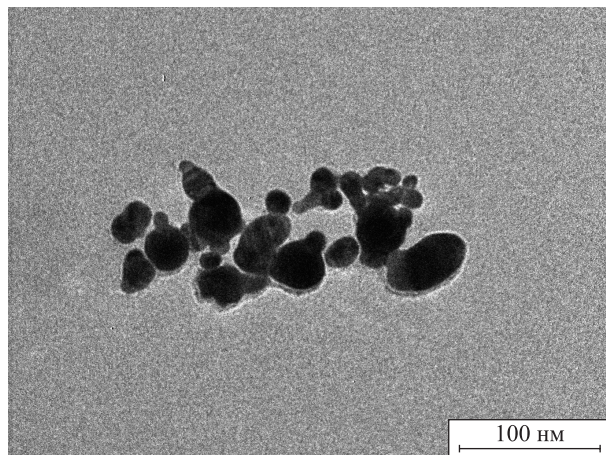


Рис. 10. ПЭМ-снимок наночастиц меди

Fig. 10. TEM image of copper nanoparticles

Из рис. 11 видно, что наночастицы кобальта распределены хаотично. Размеры наиболее мелких наночастиц составляют около 50 нм, им свойственна овальная форма. Более крупные наночастицы, размеры которых достигают приблизительно 80 нм, имеют кубическую форму и располагаются как отдельно, так и в составе продолговатых структур. Наиболее крупные наночастицы (размерами около 300 нм и более) из-за агломерации приобретают более сложные формы (прямоугольные, квадратные, овальные) и образуют упорядоченные структуры.

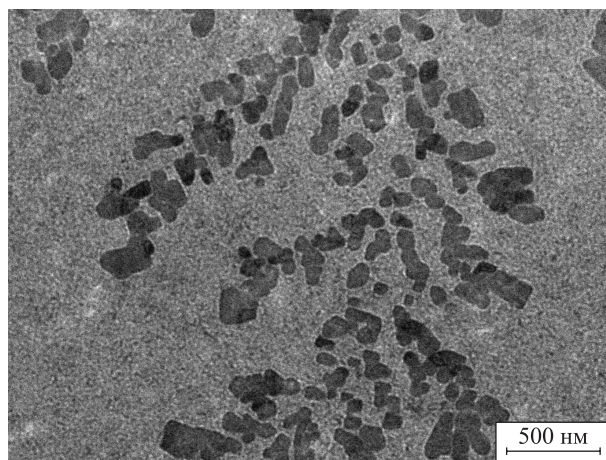


Рис. 11. ПЭМ-снимок наночастиц кобальта

Fig. 11. TEM image of cobalt nanoparticles

Заключение

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы.

1. Комплексное использование методов спектроскопии поглощения, а также силовой и электронной микроскопии позволяет более детально исследовать морфологию адсорбируемых наноструктур, размерные параметры, распределение и форму наночастиц металлов.
2. Спектры оптической плотности коллоидных растворов наночастиц содержат качественную информацию о полосах поглощения разноразмерных наночастиц и свидетельствуют о преобладании в суспензии наночастиц определенного размера (преимущественно мелких наночастиц).
3. Анализ АСМ-снимков наночастиц никеля, цинка, меди и кобальта позволяет установить различия в морфологии адсорбированных на покрытия наноструктур. Показано, что они отличаются структуризацией поверхности, размерами, формой и пространственным расположением нанокристаллов.

4. ПЭМ позволяет идентифицировать размеры, распределение и габитус изолированных или агрегированных наночастиц в пространстве. Установлено, что наиболее мелкие наночастицы исследуемых металлов, имеющие сферическую форму и синтезированные при одинаковых условиях абляции, существенно различаются по размерам (размеры наночастиц никеля, цинка, меди и кобальта составляют около 1–10; 10; 20 и 50 нм соответственно). Вместе с тем наблюдается тенденция к агрегации наиболее мелких наночастиц в кластеры наночастиц, имеющих различные размеры (диаметр наночастиц никеля, цинка, меди и кобальта составляет около 50; 100; 50 и 300 нм соответственно) и околосферическую форму.

Библиографические ссылки

1. Макаров ГН. Применение лазеров в нанотехнологии: получение наночастиц и наноструктур методами лазерной абляции и лазерной нанолитографии. *Успехи физических наук*. 2013;183(7):673–718. DOI: 10.3367/UFNr.0183.201307a.0673.
2. Абаева ЛФ, Шумский ВИ, Петрицкая ЕН, Рогаткин ДА, Любченко ПН. Наночастицы и нанотехнологии в медицине сегодня и завтра. *Альманах клинической медицины*. 2010;22:10–16. EDN: NTBKGf.
3. Лешик СД, Шупан ПИ, Сергиенко ИГ, Линник ДА. Синтез наночастиц методом лазерной абляции металлических материалов в жидкости в режиме наносекундных импульсов. *Вестник Гродненского государственного университета имени Янки Купалы. Серия 6, Техника*. 2016;6(2):44–53. EDN: YPCHRJ.
4. Miller JC, editor. *Laser ablation: principles and applications*. Berlin: Springer-Verlag; 1994. XII, 187 p. (Springer series in materials science; volume 28).
5. Лешик СД, Зноско КФ, Калугин ЮК. Исследование частиц, генерированных лазерной абляцией твердых тел в жидкости. *Вестник Брестского государственного технического университета. Серия: Машиностроение*. 2014;4:6–10. EDN: YUDYAP.
6. Казакевич ВС, Казакевич ПВ, Яреско ПС, Нестеров ИГ. Влияние физико-химических свойств жидкости на процессы лазерной абляции и фрагментации наночастиц Au в изолированном объеме. *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2012;14(4):64–69. EDN: PIYUWP.
7. Казакевич ВС, Казакевич ПВ, Яреско ПС, Камынина ДА. Лазерная абляция золота в жидком аргоне. *Физическое образование в вузах*. 2016;22(1):159–164. EDN: VOUCPH.
8. Yeh YH, Yeh MS, Lee YP, Yeh CS. Formation of Cu nanoparticles from CuO powder by laser ablation in 2-propanol. *Chemistry Letters*. 1998;27(11):1183–1184. DOI: 10.1246/cl.1998.1183.
9. Изгалиев АТ, Симакин АВ, Шафеев ГА. Образование сплава наночастиц Au и Ag при лазерном облучении смеси их коллоидных растворов. *Квантовая электроника*. 2004;34(1):47–52.
10. Cai H, Chaudhary N, Lee J, Becker MF, Brock JR, Keto JW. Generation of metal nanoparticles by laser ablation of microspheres. *Journal of Aerosol Science*. 1998;29(5–6):627–636.
11. Бармина ЕВ, Лау Труонг С, Бозон-Вердюра Ф, Леви Ж, Симакин АВ, Шафеев ГА. Генерация наноструктур на поверхности никеля при лазерной абляции в жидкости и их активность в гигантском комбинационном рассеянии. *Квантовая электроника*. 2010;40(4):346–348. EDN: TTFGRN.
12. Журавлева ВИ, Маркевич МИ, Камалов АБ, Асанов ДЖ, Чапланов АМ. Получение наночастиц никеля методом лазерной абляции. В: Крупышева ПО, редактор. *Лазерные, плазменные исследования и технологии ЛаПлаз-2021. Сборник научных трудов VII Международной конференции; 23–26 марта 2021 г.; Москва, Россия. Часть 2*. Москва: Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»; 2021. с. 50–53.
13. Tsuji T, Hamagami T, Kawamura T, Yamaki J, Tsuji M. Laser ablation of cobalt and cobalt oxides in liquids: influence of solvent on composition of prepared nanoparticles. *Applied Surface Science*. 2005;243(1–4):214–219. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.09.065.
14. Тверьянович ЮС, Маньшина АА, Тверьянович АС. Получение нанодисперсных материалов и тонких пленок методами лазерной абляции в жидкости и вакууме. *Успехи химии*. 2012;81(12):1091–1116. DOI: 10.1070/RC2012v081n12ABEH004285.
15. Светличный ВА, Стадниченко АИ, Лапин ИН. Получение наночастиц γ -Al(OH)₃ и γ -Al₂O₃ методом импульсной лазерной абляции металлического алюминия в воде. *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2017;60(2):157–158. EDN: YFSVKV.

Получена 16.08.2025 / исправлена 14.11.2025 / принята 17.11.2025.
Received 16.08.2025 / revised 14.11.2025 / accepted 17.11.2025.

ОЦЕНКА КОНЦЕНТРАЦИИ
И ЯРКОСТИ МОЛЕКУЛ НА ОСНОВЕ УПРАВЛЯЕМОГО
ИЗМЕНЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИВ. В. СКАКУН¹⁾, В. В. АПАНАСОВИЧ²⁾¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь²⁾Независимый исследователь, г. Минск, Беларусь

Аннотация. Предложен новый метод оценки концентрации и характеристической яркости сложных молекулярных комплексов во флуоресцентной флуктуационной спектроскопии на основе измерения вероятности отсутствия фотоотсчетов на интервале регистрации для различных значений интенсивности возбуждения. Изменение интенсивности возбуждения можно реализовать посредством изменения мощности лазера, смены нейтральных фильтров, которые ослабляют интенсивность излучения лазера, и независимого прореживания фотоотсчетов. Основой метода является выражение, связывающее вероятность отсутствия фотоотсчетов на интервале регистрации с коэффициентом аттенюации интенсивности возбуждения. Выведены выражения с учетом и без учета коррекции на внефокусное излучение. Оценки параметров исследуемого вещества находятся путем анализа полученной нелинейной зависимости с помощью метода наименьших квадратов. Разработанный метод прост в реализации, он не требует измерения сложных характеристик регистрируемого потока фотоотсчетов и, как следствие, допускает использование детектора со значительным мертвым временем и вероятностью генерации послеимпульсов. Работоспособность метода проверена на основе анализа смоделированных и экспериментально измеренных данных и сравнения его результатов с результатами, полученными с помощью метода анализа гистограмм счета фотонов.

Ключевые слова: флуоресцентная флуктуационная спектроскопия; производящий функционал; распределение числа фотоотсчетов; РЧФ; вероятность отсутствия фотоотсчетов на интервале регистрации; анализ распределения интенсивности флуоресценции; анализ гистограмм счета фотонов.

Благодарность. Авторы выражают признательность отделу паразитологии Медицинского центра Лейденского университета (Нидерланды), и в частности доктору О. Майбороде, за предоставленные результаты измерения распределения числа фотоотсчетов раствора красителя Alexa-488 в бифере.

Образец цитирования:

Скакун ВВ, Апанасович ВВ. Оценка концентрации и яркости молекул на основе управляемого изменения интенсивности флуоресценции. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2026;1:13–25.
EDN: FPTSLD

For citation:

Skakun VV, Apanasovich VV. Estimation of molecular concentration and brightness based on controlled attenuation of fluorescence intensity. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2026;1:13–25. Russian.
EDN: FPTSLD

Авторы:

Виктор Васильевич Скакун – кандидат физико-математических наук, доцент; заведующий кафедрой системного анализа и компьютерного моделирования факультета радиопизики и компьютерных технологий.

Владимир Владимирович Апанасович – доктор физико-математических наук, профессор; независимый исследователь.

Authors:

Viktor V. Skakun, PhD (physics and mathematics), docent; head of the department of system analysis and computer simulation, faculty of radiophysics and computer technologies.

skakun@bsu.by
<https://orcid.org/0000-0003-0880-4188>

Vladimir V. Apanasovich, doctor of science (physics and mathematics), full professor; independent researcher.

apanasovichv@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-4525-4234>

ESTIMATION OF MOLECULAR CONCENTRATION AND BRIGHTNESS BASED ON CONTROLLED ATTENUATION OF FLUORESCENCE INTENSITY

V. V. SKAKUN^a, V. V. APANASOVICH^b

^aBelarusian State University,
4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bIndependent researcher, Minsk, Belarus

Corresponding author: V. V. Skakun (skakun@bsu.by)

Abstract. A new method for estimating the concentration and characteristic brightness of complex molecular assemblies in fluorescence fluctuation spectroscopy is proposed. This method measures the probability of zero photon counts within the registration interval for different excitation intensities. The excitation intensity can be varied by changing the laser power, neutral density filters that attenuate the laser radiation intensity, and independent photon count thinning. The method is based on an expression relating the probability of zero photon counts within the registration interval to the excitation intensity attenuation coefficient. Expressions are derived with and without correction for out-of-focus emission. Estimates of the parameters of the test substance are found by analysing the obtained non-linear dependence using the least-squares method. The developed method is simple to implement, does not require measuring complex characteristics of the recorded photon count flow, and, as a result, allows the use of a detector with significant dead time and afterpulse probability. The performance of the method was verified by analysing simulated and experimentally measured data and comparing its results with the results obtained using the photon counting histogram method.

Keywords: fluorescence fluctuation spectroscopy; generating functional; photon counting distribution; PCD; probability of zero photon counts within the registration interval; fluorescence intensity distribution analysis; FIDA; photon counting histogram; PCH.

Acknowledgements. The authors express their gratitude to the department of parasitology at the Leiden University Medical Centre (Netherlands), and in particular to doctor O. Maiboroda, for providing the results of measuring the photon counting distribution of the Alexa-488 solution in buffer.

Введение

Наиболее перспективными методами оценки концентрации сложных молекулярных комплексов в исследуемом образце (чаще всего в растворе) и их характеристической яркости являются методы флуоресцентной флуктуационной спектроскопии (ФФС) [1; 2]. В первую очередь к ним относятся метод флуоресцентной корреляционной спектроскопии (*fluorescence correlation spectroscopy*, FCS) [2–4], метод анализа распределения интенсивности флуоресценции (*fluorescence intensity distribution analysis*, FIDA) [5], метод анализа гистограмм счета фотонов (*photon counting histogram*, PCH) [6; 7], метод анализа флуоресцентных кумулянтов (*fluorescence cumulants analysis*, FCA) [8] и их производные. Достоинствами данных методов являются высокая чувствительность и неинвазивность, допускающая исследование молекулярных процессов в живых клетках. Источником информации в ФФС служат зарегистрированные детектором с однофотонной чувствительностью флуктуации интенсивности флуоресценции от молекул, диффундирующих через предельно малый освещенный объем, который образован объективом инвертированного конфокального микроскопа с высокой числовой апертурой ($NA \geq 1,2$) [4]. Применение указанных методов возможно также в случае ограниченной диффузии, например, для исследования свойств молекул в мембранах клеток или молекул, иммобилизованных на подложке [2].

В ФФС характеристическая яркость – это среднее число фотонов на флуоресцентную молекулу при прохождении ее через объем наблюдения, прямо пропорциональное интенсивности возбуждения, собственной яркости флуорофора и количеству флуорофоров на частицу. Данная физическая величина определяет способность молекулы излучать фотоны под действием возбуждающего излучения. Чаще всего характеристическая яркость измеряется в количестве фотонов, зарегистрированных от одной молекулы в единицу времени (*count per second per molecule*, cpsm). Анализ характеристической яркости сложных молекулярных комплексов позволяет не только разрешать смеси веществ, отличающихся квантовым выходом, но и оценивать степень стехиометрии комплекса (мономер –

N -мер), открывая возможность для исследования процессов олигомеризации [9; 10]. Для соотнесения оценки характеристической яркости с оценками, получаемыми при других измерениях, можно воспользоваться калибровочным измерением яркости некоторого стабильного флуорофора, например, серии Atto.

Теория методов ФФС основана на анализе определенной характеристики потока фотоотсчетов. Так, в методе FCS анализируется автокорреляционная функция (АКФ) потока фотоотсчетов [4], в методах PCN и FIDA – распределение числа фотоотсчетов (РЧФ) [5; 6], а в методе FSA анализируются факториальные кумулянты РЧФ [8]. Разработанные в более позднее время производные вышеупомянутых методов – FIMDA [11], PCMH [12] и TIFSA [13] – требуют расчета множества РЧФ (или факториальных кумулянтов РЧФ), вычисляемых с разной шириной интервала регистрации. Стоит отметить, что предложен метод глобального анализа АКФ и РЧФ, комбинирующий достоинства методов FCS и PCN (или FIDA) [14; 15]. Кроме того, разработаны методы, основанные на анализе характеристик потока фотоотсчетов и более высоких порядков [16; 17]. Нарастание объема и порядка исследуемых характеристик приводит к существенному повышению сложности их расчета и анализа, а также требует наличия дорогостоящей и быстродействующей аппаратуры, способной с высокой точностью регистрировать моменты прихода на детектор отдельных фотонов.

Ранее нами был предложен метод оценки концентрации флуоресцентных молекул в ФФС на основе анализа простейшей характеристики потока фотоотсчетов – вероятности отсутствия фотоотсчетов на интервале регистрации (*probability of zero photon counts within the registration interval*, PZPC; далее – ВОФИР) [18]. Данная характеристика очень проста в вычислении: необходимо разбить поток фотоотсчетов на карманы достаточной малой ширины T (будем называть их интервалами регистрации), посчитать количество интервалов, на которых не было зарегистрировано ни одного фотоотсчета, и поделить на общее количество интервалов. Достоинством ВОФИР является не только простота алгоритма ее вычисления, но и возможность существенно удешевить регистрирующую аппаратуру благодаря тому, что нет необходимости считать точное количество фотонов, попадающих в интервал регистрации, достаточно только констатировать факт наличия или отсутствия хотя бы одного фотоотсчета на этом интервале. Указанное обстоятельство позволяет снизить требования к длительности мертвого времени детектора и быстродействию электроники.

Дополнительной проблемой анализа РЧФ и факториальных кумулянтов РЧФ является зависимость РЧФ от ширины интервала регистрации T . При значительном уменьшении величины T с целью снизить влияние происходящих в веществе динамических процессов и увеличить объем измеренных данных РЧФ может быть представлено всего несколькими точками, что не позволяет проводить анализ этой характеристики с использованием многокомпонентной модели либо включать в модель коррекции на внефокусное излучение [7] или динамические процессы [11; 13]. Число параметров в модели может легко превышать количество точек в анализируемой кривой, тогда как ВОФИР будет иметь ненулевое значение в достаточно большом диапазоне интенсивности возбуждения и ширины интервала регистрации при типичных для ФФС концентрациях исследуемого вещества и характеристической яркости молекул.

Таким образом, целью исследования является разработка метода оценки концентрации и характеристической яркости молекул в ФФС, основанного на анализе ВОФИР. С учетом нелинейной зависимости ВОФИР от характеристической яркости молекул и, соответственно, от интенсивности возбуждающего излучения предлагается новый метод анализа, использующий ступенчатое или непрерывное изменение интенсивности возбуждения, легко реализуемое посредством смены нейтральных фильтров, ослабляющих интенсивность излучения лазера, либо путем вращения колеса с неоднородно нанесенным поглощающим покрытием. Кроме того, можно эмулировать уменьшение интенсивности засветки, применяя независимое прореживание событий потока с заданной вероятностью потерь [19].

Для вывода выражения, связывающего ВОФИР с коэффициентом аттенюации интенсивности возбуждения, будем использовать теорию производящих функционалов (ПФЛ) потока фотоотсчетов [19; 20]. Достоинством применения ПФЛ является возможность получать различные характеристики потока фотоотсчетов путем его дифференцирования [19; 20]. Зная ПФЛ потока, ВОФИР можно получить, просто положив пробную функцию ПФЛ равной минус единице.

Материалы и методы исследования

Материалы. В работе использовался краситель Alexa-488 maleimide (*Molecular Probes Europe BV*, Нидерланды). В качестве растворителя был выбран фосфатно-солевой буфер (0,035 моль/л фосфат,

0,15 моль/л NaCl; pH 7,6). Хранение красителя и пробоподготовка осуществлялись согласно рекомендациям производителя. При исследовании образцов использовались 96-луночные планшеты с боросиликатным дном (*Polyfiltronics*, США).

Методы. Измерения проводились с помощью системы ConfoCor-2 (*Carl Zeiss*, Германия), оснащенной водно-иммерсионным объективом Zeiss Neofluar (увеличение $\times 40$; NA = 1,2) этого же производителя в качестве фокусирующей оптики. Для возбуждения флуоресценции использовалась линия 488 нм аргонового ионного лазера. Результаты измерения РЧФ раствора красителя в буфере были предоставлены отделом паразитологии Медицинского центра Лейденского университета (Нидерланды).

Анализ экспериментально измеренных РЧФ выполнялся с помощью метода РСН. Алгоритм анализа и основные выражения подробно описаны в работах [15; 21]. Для определения количества молекул, участвующих в процессе излучения фотонов, использовалась величина эффективного объема $V_{\text{eff}} = \frac{\chi_1^2}{\chi_2}$, где

$$\chi_k = \int_D B^k(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1)$$

$B(\mathbf{r})$ есть функция профиля засветки, а интегрирование производится по всему объему наблюдения D [22]. Таким образом, среднее число молекул в исследуемом объеме определяется как

$$N_{\text{eff}} = cV_{\text{eff}},$$

где c – средняя концентрация молекул. При однофотонном возбуждении флуоресценции функция $B(\mathbf{r})$ хорошо аппроксимируется гауссовой функцией вида

$$B_G(\mathbf{r}) = B(x, y, z) = B_0 \exp \left(-2 \frac{(x^2 + y^2)}{\omega_0^2} - 2 \frac{z^2}{z_0^2} \right), \quad (2)$$

где ω_0 и z_0 характеризуют падение интенсивности флуоресценции в поперечном и аксиальном направлениях соответственно, а значение B_0 может быть принято равным единице (профиль засветки в максимуме нормирован к единице). В ФФС объем наблюдения D является открытым и не имеет физических границ. Поскольку интенсивность возбуждения очень быстро падает с удалением от фокуса, а размеры кюветы с веществом намного больше ω_0 , интегрирование в формуле (1) можно производить в бесконечных пределах. Для гауссова профиля засветки получаем

$$\chi_{G,k} = \int_{-\infty}^{+\infty} B_G^k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = B_0^k k^{\frac{-3}{2}} \left(\frac{\pi}{2} \right)^{\frac{3}{2}} \omega_0^2 z_0. \quad (3)$$

Имитационное моделирование потока фотоотсчетов с заданным РЧФ выполнялось по алгоритму, приведенному в публикациях [23; 24]. Результатом работы данного алгоритма является массив интенсивности потока фотоотсчетов (число фотоотсчетов, полученных для каждого интервала регистрации). Для вычисления ВОФИР $\tilde{P}_0$ (тильда обозначает измеренное или оцененное значение в противоположность теоретическому значению P_0) достаточно посчитать количество нулей в этом массиве и поделить на общее количество элементов массива M :

$$\tilde{P}_0 = \frac{\sum_{i=1}^M 1|_{n(i)=0}}{M},$$

где $n(i)$ – ненормированная интенсивность потока фотоотсчетов.

Анализ зависимости ВОФИР от коэффициента аттенюации интенсивности возбуждения проводился с помощью метода наименьших квадратов, при этом использовалась функция `nlinfit` пакета *Matlab*. Стандартные отклонения величины $\tilde{P}_0$, необходимые для выполнения взвешенного анализа, вычислялись в предположении биномиальной статистики измеренных данных:

$$\text{std}(\tilde{P}_0) = \frac{\tilde{P}_0(1 - \tilde{P}_0)}{M}.$$

Данное предположение следует из физики эксперимента, а также из того факта, что биномиальное распределение используется и при анализе РЧФ в методах РСН и FIDA [5; 6] ($\tilde{P}_0$ есть первая точка РЧФ). Доверительные интервалы оцененных параметров вычислялись по методу асимптотических стандартных ошибок [25] с применением функции `nlparci` пакета *Matlab*:

$$p \pm t_{1-\frac{\alpha}{2}, d} s, \quad (4)$$

где p – оцененный параметр; $t_{1-\frac{\alpha}{2}, d}$ – квантиль распределения Стьюдента при $\alpha = 1 - \beta$; β – доверительная вероятность (чаще всего она равна 0,95); d – число степеней свободы, рассчитываемое как число точек в анализируемой кривой минус число оцениваемых параметров; s – стандартные ошибки оцениваемых параметров, вычисленные на основе матрицы вариаций – ковариаций, возвращаемой функцией `nlinfoit` пакета *Matlab*.

ПФЛ потока фотоотсчетов. Выражение для ПФЛ потока случайных событий имеет следующий вид [19; 20]:

$$L[u, \Omega] = \left\langle \prod_{j=1}^n [1 + u(t_j)] \right\rangle_{t, n}, \quad (5)$$

где $u(t)$ есть произвольная пробная функция, принимающая значения из интервала $[-1; 0]$, а $\langle \rangle_{t, n}$ означает усреднение значений функции по числу появившихся точек и по их координатам $t_1, t_2, \dots$ в интервале регистрации Ω . Выполнив усреднение в формуле (5), можем записать выражение для ПФЛ в развернутом виде [19]:

$$L[u, \Omega] = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{i!} \int_{\Omega} \pi_i(t_1, \dots, t_i; \Omega) \prod_{j=1}^i [1 + u(t_j)] dt_1 \dots dt_i,$$

где $\pi_i(t_1, \dots, t_i; \Omega)$ задают совместную плотность вероятности появления в области Ω точно i событий, которые попадают в интервалы $[t_1, t_1 + dt_1), \dots, [t_i, t_i + dt_i)$.

Имея выражения для ПФЛ, можно находить характеристики потока фотоотсчетов с помощью простых математических преобразований. Например, для вычисления ВОФИР P_0 достаточно положить пробную функцию равной минус единице [19; 20]:

$$P_0 = \pi_0(\Omega) = L[u; \Omega] \Big|_{u=-1}.$$

Результаты и их обсуждение

В работе предложен новый метод оценки концентрации и характеристической яркости молекул в ФФС на основе анализа ВОФИР, измеренной для различных значений интенсивности возбуждения (будем называть его метод ВОФИРА (PZPCA)). Метод базируется на нелинейной зависимости ВОФИР от интенсивности флуоресценции молекул и может быть реализован путем ступенчатого уменьшения (или увеличения) интенсивности возбуждающего сигнала лазера, которое легко реализовать посредством изменения мощности лазера либо смены нейтральных фильтров, ослабляющих интенсивность излучения лазера. Многие коммерческие микроскопы, например Nikon Ti, оснащены встроенной турелью для быстрой смены фильтров. При невозможности воспользоваться встроенной турелью фильтров можно применять внешние устройства, например моторизованное колесо с фильтрами FW102CWNEB (*Thorlabs*, США). Кроме того, можно произвести несколько последовательных измерений при одинаковых условиях, а затем выполнить независимое прореживание точек потока с заданной вероятностью потерь [19; 20].

Рассмотрим некоторый открытый объем наблюдения D , образованный лучом лазера, сфокусированным с помощью объектива с высокой числовой апертурой. В этом объеме находятся молекулы, излучающие фотоны. Фотоны регистрируются детектором с однофотонной чувствительностью и в виде потока фотоотсчетов сохраняются в системе. Молекулы могут свободно входить в освещенный объем и покидать его вследствие процесса свободной диффузии. Обозначим через $\lambda(t, \mathbf{r})$ интенсивность флуоресценции, которая зарегистрирована системой от одной молекулы, находящейся в точке с радиус-вектором $\mathbf{r}$ в области засветки в момент времени t . ПФЛ такой системы может быть записан в следующем виде [18]:

$$L[u; \Omega] = \exp \sum_{j=1}^K \left\{ c_j \int_D \left[\exp \left\{ \int_{\Omega} \lambda_j(t, \mathbf{r}) u(t) dt \right\} - 1 \right] d\mathbf{r} \right\},$$

где $\Omega = [T_0, T_0 + T]$ – интервал регистрации; $u(t)$ – формальный параметр (пробная функция); K – число видов молекул (компонент) в исследуемом образце; c_j – средняя концентрация j -й компоненты. Предположим, что интенсивность $\lambda_j(t, \mathbf{r})$ является стационарной. Тогда

$$\lambda_j(t, \mathbf{r}) = qB(\mathbf{r}),$$

где q – характеристическая яркость молекулы, равная произведению интенсивности засветки в фокусе, квантового выхода молекулы, коэффициента экстинкции и эффективности системы регистрации. Значение T_0 можно положить равным нулю. В итоге ПФЛ потока примет следующий вид [18]:

$$L[u; \Omega] = \exp \sum_{j=1}^K \left\{ c_j \int_D \left[\exp \left\{ \int_0^T q_j B(\mathbf{r}) u(t) dt \right\} - 1 \right] d\mathbf{r} \right\}. \quad (6)$$

Найдем выражение для P_0 :

$$P_0 = L[u; \Omega]_{u=-1} = \exp \sum_{j=1}^K \left\{ c_j \int_D \left[\exp \{ -q_j TB(\mathbf{r}) \} - 1 \right] d\mathbf{r} \right\}. \quad (7)$$

Разложим экспоненту под знаком интеграла в выражении (7) в ряд Маклорена:

$$P_0 = \exp \sum_{j=1}^K \left\{ c_j \int_D \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-q_j TB(\mathbf{r}))^k}{k!} d\mathbf{r} \right\} = \exp \sum_{j=1}^K \left\{ c_j \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-q_j T)^k \chi_k}{k!} \right\}.$$

Учитывая линейную зависимость характеристической яркости молекул q от интенсивности возбуждающего излучения I_0 при однофотонном возбуждении флуоресценции и отсутствии эффектов насыщения и фоторазрушения [26], запишем выражение для ВОФИР при некотором коэффициенте аттенюации интенсивности возбуждения w , определенном как множитель к начальному значению интенсивности возбуждения в условиях отсутствия аттенюации интенсивности возбуждения (величина $w = 0,5$ соответствует двукратному уменьшению интенсивности возбуждения):

$$P_0(w) = \exp \sum_{j=1}^K \left\{ c_j \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-q_j w T)^k \chi_k}{k!} \right\}. \quad (8)$$

Для исключения неизвестных параметров профиля засветки ω_0 и z_0 , присутствующих в выражении для χ_k (3), положим, что $B_0 = 1$, и сделаем переход от концентрации к количеству молекул в объеме наблюдения:

$$P_0(w) = \exp \sum_{j=1}^K \left\{ \gamma_2 N_{\text{eff},j} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-q_j w T)^k \gamma_k}{k!} \right\}, \quad (9)$$

где $\gamma_k = \frac{\chi_k}{\chi_1}$ – так называемые геометрические факторы профиля засветки. При аппроксимации профиля

засветки гауссовой функцией вида (2) $\gamma_k = k^{\frac{-3}{2}}$.

Значения параметров c_j и q_j в выражениях (6)–(9) зависят от ширины интервала регистрации T , поскольку динамические процессы, например диффузия молекул и переходы в триплетное состояние, в модели (6) не учитываются. Можно выполнить коррекцию на динамические процессы и получить не зависящие от T оценки c_{0j} и q_{0j} с помощью выражений

$$q_{0j} = \frac{q_j}{B_2(T, \tau_{\text{diff},j}, a, \tau_{\text{trip}}, F_{\text{trip}})},$$

$$c_{0j} = c_j B_2(T, \tau_{\text{diff},j}, a, \tau_{\text{trip}}, F_{\text{trip}}),$$

где

$$B_2(T, \tau_{\text{diff},j}, a, \tau_{\text{trip}}, F_{\text{trip}}) = \frac{2}{T^2} \int_0^T (T-t) g_t(t, \tau_{\text{diff},j}, a, \tau_{\text{trip}}, F_{\text{trip}}) dt,$$

а $g_t(t, \tau_{\text{diff}, j}, a, \tau_{\text{trip}}, F_{\text{trip}})$ – это часть выражения для АКФ в методе FCS, зависящая от времени [11; 12; 15]. Например, для случая свободной трехмерной диффузии молекул одного типа с учетом переходов в триплетное состояние $g_t(t, \tau_{\text{diff}, j}, a, \tau_{\text{trip}}, F_{\text{trip}})$ имеет вид

$$g_t(t, \tau_{\text{diff}, j}, a, \tau_{\text{trip}}, F_{\text{trip}}) = \frac{1 - F_{\text{trip}} + F_{\text{trip}} e^{-\frac{t}{\tau_{\text{trip}}}}}{1 - F_{\text{trip}}} \frac{1}{\left(1 + \frac{t}{\tau_{\text{diff}, j}}\right) \sqrt{1 + \frac{t}{a^2 \tau_{\text{diff}, j}}}},$$

где $\tau_{\text{diff}, j}$ – характеристическое диффузионное время j -й компоненты; $a = \frac{z_0}{\omega_0}$; F_{trip} и τ_{trip} – фракция и среднее время пребывания молекул в триплетном состоянии соответственно [4; 11; 12]. При выборе малой ширины интервала регистрации ($T \ll \tau_{\text{diff}}$) $B_2(T) = T^2$. В целях упрощения изложения данная зависимость не будет явно отражена в приведенных в работе формулах, но ее всегда следует учитывать. Без выполнения коррекции на динамические процессы сравнивать полученные оценки концентрации и характеристической яркости можно только при одинаковой ширине интервала регистрации. Эта зависимость также не позволяет упростить схему получения экспериментальных данных, уменьшив время регистрации вместо уменьшения мощности лазера с помощью введения коэффициента аттенюации интенсивности возбуждения w .

Применение выражения (9) для аппроксимации экспериментальных данных, полученных при однофотонном возбуждении флуоресценции, равно как и экспериментальных данных, полученных при анализе РЧФ с помощью метода РСН, в большинстве случаев не представляется возможным из-за большого отклонения фактического профиля засветки от предполагаемого трехмерного асимметричного гауссова приближения (2) [7]. Чтобы улучшить модель, в работе [7] ввели дополнительные параметры аппроксимации F_k , определяемые как относительная разность между интегралом (1) k -й степени фактической функции профиля засветки $B(\mathbf{r})$ (в максимуме нормированной к единице ($B_0 = 1$)) и интегралом ее трехмерной гауссовой аппроксимации $\chi_{G, k}$:

$$F_k = \frac{\chi_k - \chi_{G, k}}{\chi_{G, k}}. \quad (10)$$

В большинстве случаев поправки первого порядка (все F_k равны нулю, кроме F_1) достаточно для достижения хорошей аппроксимации экспериментальных данных.

Подставим выражение (10) в формулу (9):

$$P_0(w) = \exp \sum_{j=1}^K \left\{ c_j \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-q_j w T)^k (1 + F_k) B_0^k k^{-\frac{3}{2}} \left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \omega_0^2 z_0}{k!} \right\}. \quad (11)$$

Введем обозначение $A_0 = \omega_0^2 z_0$ в выражении (11) и аналогично работе [21] для определения неизвестных параметров A_0 и B_0 будем использовать систему нормировочных уравнений

$$\int_V B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \chi_1, \quad \int_V B^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \chi_2. \quad (12)$$

Получим

$$A_0 = \frac{(1 + F_2) \chi_1^2}{\pi^2 (1 + F_1)^2 \chi_2}, \quad B_0 = \frac{2\sqrt{2} (1 + F_1) \chi_2}{(1 + F_2) \chi_1}. \quad (13)$$

Подставим выражения (13) в формулу (11) и введем обозначения $N_{2MN} = c \frac{\chi_1^2}{\chi_2}$ и $q_{2MN} = q \frac{\chi_2}{\chi_1}$ (индекс $2MN$ (*two moments normalised*) обозначает нормализацию вида (12)). В итоге получим

$$P_0(w) = \exp \sum_{j=1}^K \left\{ N_{2MN,j} \frac{1+F_2}{(1+F_1)^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{[-q_{2MN,j} w T \cdot 2\sqrt{2}(1+F_1)]^k (1+F_k)}{(1+F_2)^k k! (2k)^{\frac{3}{2}}} \right\}. \quad (14)$$

В работе [27] было показано, что при данном виде нормировки наблюдаемая яркость q_{2MN} отличается от истинной яркости q фактором $\gamma_2 = \frac{\chi_2}{\chi_1} = \frac{1}{2\sqrt{2}}$: $q_{2MN,j} = \frac{q_j}{2\sqrt{2}}$ и $N_{2MN} = N_{\text{eff}}$. Подставив последние выражения в формулу (14), получим

$$P_0(w) = \exp \left\{ \frac{1+F_2}{(1+F_1)^2} \sum_{j=1}^K N_{\text{eff},j} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{[-q_j w T (1+F_1)]^k (1+F_k)}{(1+F_2)^k k! (2k)^{\frac{3}{2}}} \right\}. \quad (15)$$

Выведенные выражения (9) и (15) позволяют находить оценки количества молекул в объеме наблюдения и их характеристической яркости на основе анализа зависимости ВОФИР от коэффициента аттенюации интенсивности возбуждения, выполненного, например, с помощью метода наименьших квадратов. Следовательно, предложенный метод также дает возможность разрешать смесь веществ с различным квантовым выходом или индексом стехиометрии. Для оценки качества аппроксимации экспериментальных данных можно применять взвешенный критерий χ^2 , так как при больших значениях M статистика ВОФИР близка к гауссовой статистике. Чтобы использовать критерий χ^2 , необходимо иметь число экспериментальных точек, по крайней мере на единицу превышающее число оцениваемых параметров. Соответственно, для анализа данных однокомпонентной системы без коррекции на внефокусное излучение требуется минимум три измерения ВОФИР с разными значениями аттенюации интенсивности возбуждения. Конечно, качество аппроксимации экспериментальных данных будет намного выше при большем количестве измерений с различными значениями интенсивности флуоресценции. Для улучшения качества анализа необходимо выбирать параметры проведения эксперимента так, чтобы максимизировать нелинейность получаемой зависимости. Эмпирически установлено, что при малых концентрации и характеристической яркости молекул, а также малой ширине интервала регистрации зависимость ВОФИР от коэффициента аттенюации интенсивности возбуждения имеет тенденцию приближаться к линейной зависимости, исключающей возможность оценивания трех и более параметров. Известно¹, что минимальная дисперсия оценки вероятности наступления некоторого события достигается при значении вероятности, равном 0,5. Это очевидно, так как накопить необходимую статистику для оценки вероятности наступления очень редких событий, равно как и преимущественно происходящих событий, крайне сложно. К сожалению, зависимость ВОФИР обычно имеет большой разброс значений – от очень малых до приближающихся к единице. Тем не менее нужно стремиться выбирать параметры измерения так, чтобы получаемые значения ВОФИР не имели тенденцию приближаться либо к малым значениям, либо к единице.

Вычислительные эксперименты

Произведем вычислительный эксперимент с использованием имитационного моделирования потока фотоотсчетов системы ФФС [23; 24]. Положим, что $K = 1$, $q = 10^5$ cpsm, $N_{\text{eff}} = 2$, $T = 2 \cdot 10^{-5}$ с, $F_k = 0$. Будем уменьшать интенсивность засветки и, следовательно, характеристическую яркость q от начального значения (коэффициент аттенюации интенсивности возбуждения равен единице) 19 раз до некоторой конечной величины (коэффициент аттенюации интенсивности возбуждения составляет $\frac{1}{10}$ от первоначального значения). Число интервалов регистрации M , определяющих отношение сигнала к шуму в экспериментальных данных, примем равным 50 000. Вычисленная на основе смоделированных данных зависимость ВОФИР от коэффициента аттенюации интенсивности возбуждения ($\tilde{P}_0(w)$) и теоретическая зависимость ВОФИР от коэффициента аттенюации интенсивности возбуждения ($P_0(w)$), которая была построена с использованием значений параметров, принятых при моделировании, представлены на рис. 1, а. График взвешенных остатков ($\tilde{P}_0(w) - P_0(w)$) отображен на рис. 1, б. Весовые факторы вычислялись в предположении биномиальной статистики ВОФИР (см. раздел «Материалы и методы исследования»).

¹ Скаун В. В., Апанасович В. В., Тихоненко О. М. Имитационное моделирование стохастических систем : учеб. пособие для студентов учреждений высш. образования по специальностям радиофизики и компьютерных технологий. Минск : РИВШ, 2022. 168 с.

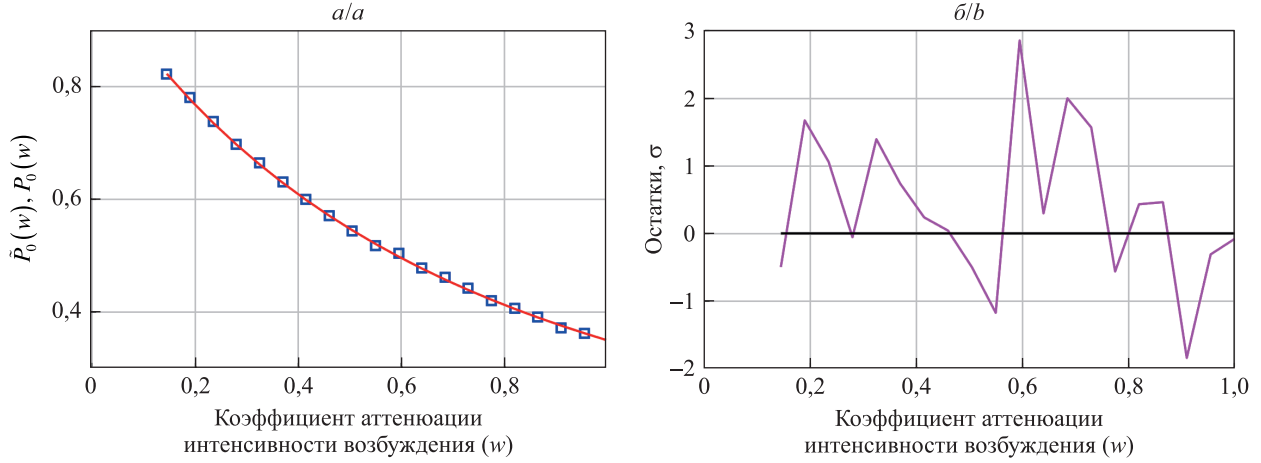


Рис. 1. Результаты вычислительного эксперимента при $M = 50\,000$:
a – смоделированная (квадраты) и теоретическая (сплошная линия) зависимости ВОФИР от коэффициента аттенюации интенсивности возбуждения;
б – график взвешенных остатков

Fig. 1. Results of the computational experiment for $M = 50\,000$:
a – simulated (squares) and theoretical (solid line) dependences of the PZPC on the excitation intensity attenuation coefficient;
b – graph of weighted residuals

Получаем очень хорошую аппроксимацию смоделированной зависимости, что говорит о справедливости выражения (9). Повторим эксперимент для случая намного меньшей статистики ($M = 1000$). Если игнорировать время, необходимое для переключения фильтров, то полное время измерения составит всего 0,4 с, что намного меньше типичного времени выполнения измерений в ФФС. В этот раз проведем анализ полученной зависимости с помощью взвешенного метода наименьших квадратов (функция `nlinfit` пакета *Matlab*). Начальные приближения зададим произвольно: $q = 80\,000$ cpsm, $N_{\text{eff}} = 4$. Результаты анализа смоделированной при $M = 1000$ зависимости приведены на рис. 2.

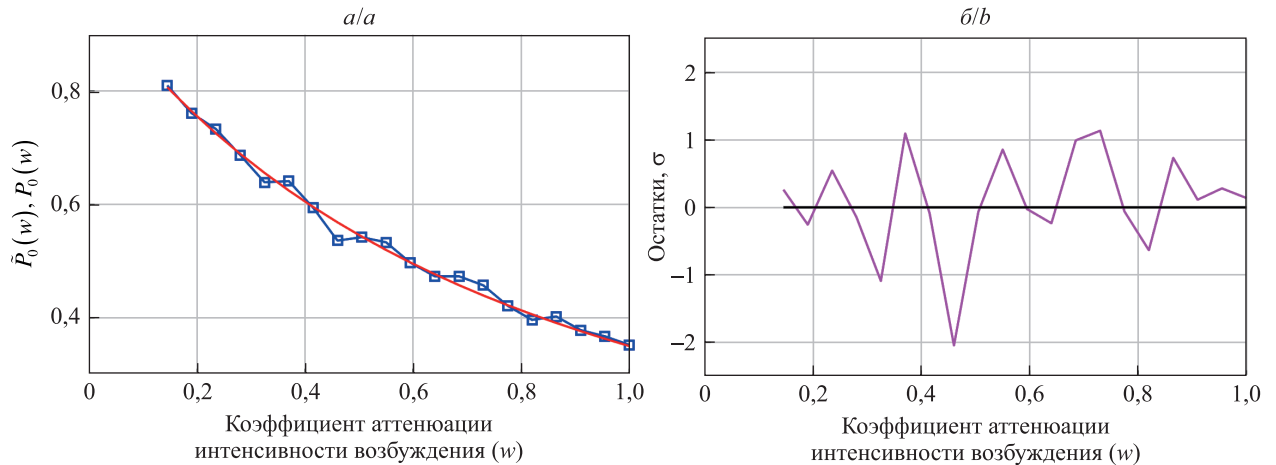


Рис. 2. Результаты анализа зависимости ВОФИР от коэффициента аттенюации интенсивности возбуждения с использованием метода наименьших квадратов:
a – смоделированная (квадраты) и теоретическая (сплошная линия) зависимости ВОФИР от коэффициента аттенюации интенсивности возбуждения;
б – график взвешенных остатков

Fig. 2. Results of the least-squares analysis of the PZPC dependence on the excitation intensity attenuation coefficient:
a – simulated (squares) and theoretical (solid line) dependences of the PZPC on the excitation intensity attenuation coefficient;
b – graph of weighted residuals

Равномерный разброс остатков относительно нуля, близость полученных оценок параметров ($\tilde{q} = (94\,800 \pm 37\,880)$ cpsm, $\tilde{N}_{\text{eff}} = 2,11 \pm 0,70$) к их истинным значениям, принятым при моделировании, и близость значения взвешенного критерия χ^2 к единице ($\chi^2 = 0,98$) свидетельствуют о возможности проведения анализа даже при малой статистике измеренных данных. Доверительные интервалы оцененных

параметров (при доверительной вероятности 0,95) были вычислены по методу асимптотических стандартных ошибок (функция `nlparci` пакета *Matlab*). Данный эксперимент был дополнительно повторен 10 раз при одинаковых условиях для проверки корректности оценки доверительных интервалов. Среднее значение и среднеквадратичное отклонение оцененных параметров составили $\tilde{q} = (99\,500 \pm 22\,780)$ cpsm, $\tilde{N}_{\text{eff}} = 2,08 \pm 0,34$. Для данного случая получили достаточно хорошее соответствие доверительным интервалам, вычисленным с использованием функции `nlparci` пакета *Matlab* (принимая во внимание выражение (4) и тот факт, что $t_{1-\frac{\alpha}{2}, d} = 2,1$).

Следующим шагом являлась проверка метода ВОФИРА на измеренных данных. В качестве образца был выбран раствор красителя Alexa-488. Измерения выполнялись на коммерческой измерительной установке ConfoCor-2. Полное время измерения составило 30 с, а количество зарегистрированных фотонов – около $3 \cdot 10^6$ (средняя интенсивность потока фотоотсчетов примерно $98 \cdot 10^3$ отсчетов в секунду) (рис 3, а). Для эмуляции изменения интенсивности потока фотоотсчетов он был разбит на сегменты длительностью 3 с. Уменьшение интенсивности производилось 6 раз, каждый раз с удвоенной вероятностью потерь (всего 7 точек в анализируемой характеристике). Такой подход, по мнению авторов, был бы наиболее простым в технической реализации метода. Для каждого сегмента (исключая первый) применялось независимое прореживание потока с заданной вероятностью потерь, равной коэффициенту аттенюации интенсивности возбуждения w . ВОФИР вычислялась при $T = 5 \cdot 10^{-5}$ с. Принимая во внимание тот факт, что измерения проводились по методу однофотонного счета, анализ данных выполнялся с использованием коррекции на внефокусное излучение (выражение (15)). Графические результаты анализа (результат аппроксимации экспериментальных данных с помощью метода наименьших квадратов и взвешенные остатки) представлены на рис. 3, б и в. Детали анализа изложены в разделе «Материалы и методы исследования».

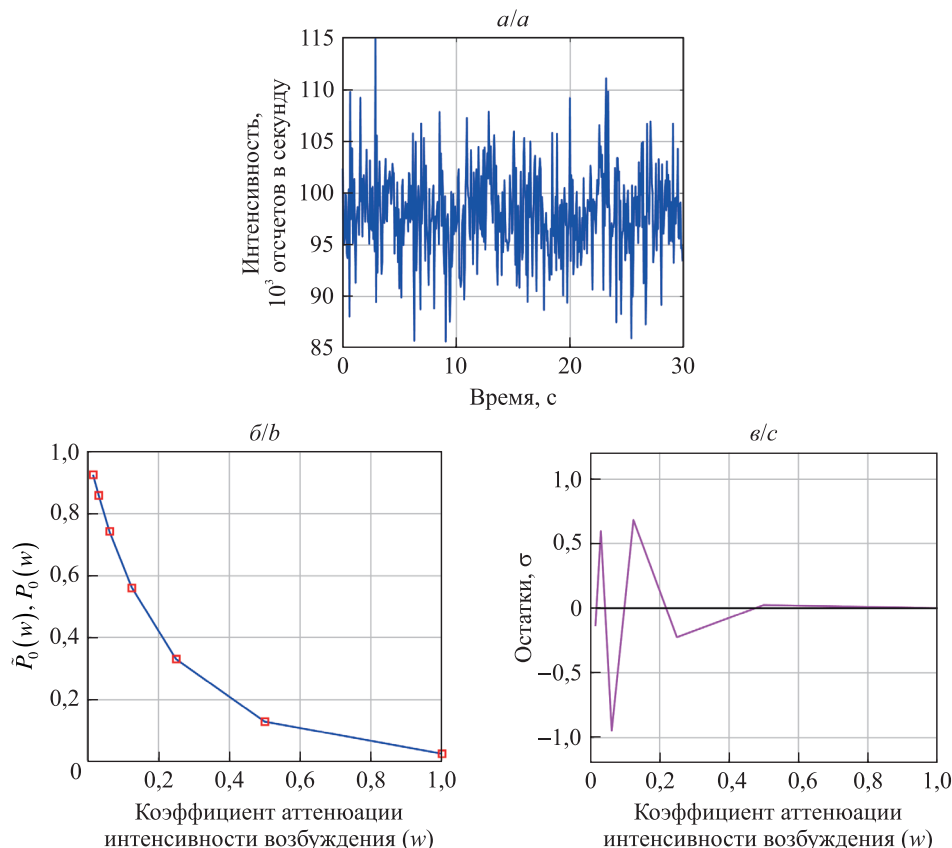


Рис. 3. Результаты анализа измеренных данных с использованием метода ВОФИРА:
а – интенсивность потока фотоотсчетов; б – экспериментальная (квадраты) и теоретическая (сплошная линия) зависимости ВОФИР от коэффициента аттенюации интенсивности возбуждения;
в – график взвешенных остатков

Fig. 3. Results of the measured data analysis using the PZPCA method:
а – photon count flow intensity; б – experimental (squares) and theoretical (solid line) dependences of the PZPC on the excitation intensity attenuation coefficient;
с – graph of weighted residuals

В целях сравнения оценок параметров для того же измерения (только в этот раз полное время измерения равно 30 с) и той же ширины интервала регистрации T рассчитано РЧФ и проведен анализ полученных данных с помощью хорошо зарекомендовавшего себя метода РСН с коррекцией на внефокусное излучение. Графические результаты анализа представлены на рис. 4. Для непосредственного сравнения оценок параметров использована однотипная нормировка вида (12) [21]. В обоих случаях анализ измеренных данных проведен с помощью функции `nlinfit` пакета *Matlab*, а доверительные интервалы оцененных параметров вычислены по методу асимптотических стандартных ошибок с применением функции `nlparci` пакета *Matlab*. Числовые оценки параметров, полученные в результате анализа зависимости ВОФИР от коэффициента аттенюации интенсивности возбуждения с использованием метода ВОФИРА, а также анализа РЧФ раствора красителя Alexa-488 с применением метода РСН, сведены в таблицу.

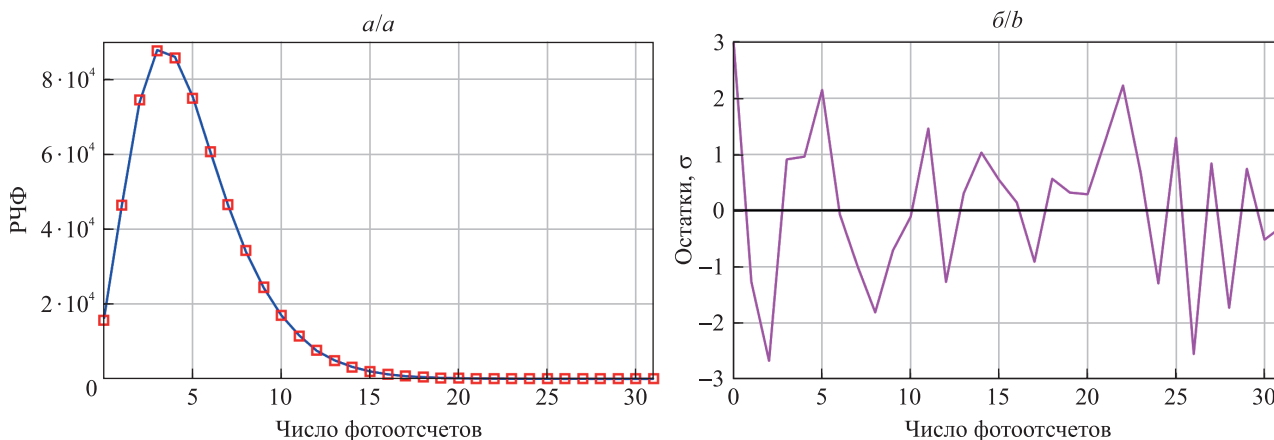


Рис. 4. Результаты анализа измеренных данных с использованием метода РСН:
a – экспериментальное (квадраты) и теоретическое (сплошная линия) РЧФ;
b – график взвешенных остатков

Fig. 4. Results of the measured data analysis using the PCH method:
a – experimental (squares) and theoretical (solid line) photon counting distribution;
b – graph of weighted residuals

**Числовые оценки параметров,
полученные с использованием методов ВОФИРА и РСН**

**Numerical parameter estimates
obtained using the PZPCA and PCH methods**

Параметры	Метод ВОФИРА	Метод РСН
q	$50\,190 \pm 13\,770$	$52\,181 \pm 623$
N_{eff}	$5,49 \pm 1,39$	$5,31 \pm 0,06$
F	$0,65 \pm 0,24$	$0,62 \pm 0,04$
χ^2	0,60	2,03

Как видно из приведенных результатов, оценки параметров, полученные с использованием метода ВОФИРА, близки к оценкам, полученным с помощью метода РСН, что свидетельствует о работоспособности предложенного метода и его применимости для оценки концентрации и характеристической яркости молекул в ФФС. Конечно, доверительные интервалы оцененных параметров, вычисленные с помощью метода ВОФИРА, более чем в 2 раза превышают доверительные интервалы, вычисленные с применением метода РСН, поскольку в последнем случае в анализе использовались полный поток (все $3 \cdot 10^6$ фотоотсчетов) и вероятности получения не только 0, но и всех 1, 2, ..., 29 фотоотсчетов, зарегистрированных в течение интервала регистрации T (см. рис. 4). Стоит отметить также возможную некорректность вычисления весов зависимости ВОФИР, следующую из визуального анализа остатков на рис. 4, б (характерен значительно меньший разброс остатков при значениях коэффициента аттенюации интенсивности возбуждения, близких к единице).

Заклучение

Разработан метод оценки концентрации и характеристической яркости молекул в ФФС на основе анализа ВОФИР, измеренной для различных значений интенсивности возбуждения. Уменьшение интенсивности возбуждения в целом благоприятно сказывается на измерениях в ФФС, способствуя снижению вероятности переходов в нежелательное триплетное состояние и значительному уменьшению фотодеградации. Предложенный метод может быть применен и для проведения измерений с постоянной интенсивностью засветки достаточной длительности, позволяющей разбивать поток фотоотсчетов на сегменты и изменять интенсивность потока с помощью независимого прореживания фотоотсчетов. Метод не требует расчета сложных характеристик потока фотоотсчетов и может использоваться в системах, оснащенных детектором со значительным мертвым временем и вероятностью генерации послепulses. Работоспособность метода проверена на основе анализа смоделированных и экспериментально измеренных данных.

Библиографические ссылки

1. Kitamura A, Kinjo M. State-of-the-art fluorescence fluctuation-based spectroscopic techniques for the study of protein aggregation. *International Journal of Molecular Sciences*. 2018;19(4):964. DOI: 10.3390/IJMS19040964.
2. Yu L, Lei Y, Ma Y, Liu M, Zheng J, Dan D, et al. A comprehensive review of fluorescence correlation spectroscopy. *Frontiers in Physics*. 2021;9:644450. DOI: 10.3389/FPHY.2021.644450.
3. Hink MA, Borst JW, Visser AJWG. Fluorescence correlation spectroscopy of GFP fusion proteins in living plant cells. In: Marriott G, Parker I, editors. *Biophotonics. Part B*. San Diego: Academic Press; 2003. p. 93–112 (Methods in enzymology; volume 361). DOI: 10.1016/S0076-6879(03)61007-4.
4. Elson EL. Fluorescence correlation spectroscopy: past, present, future. *Biophysical Journal*. 2011;101(12):2855–2870. DOI: 10.1016/j.bpj.2011.11.012.
5. Kask P, Palo K, Ullmann D, Gall K. Fluorescence-intensity distribution analysis and its application in biomolecular detection technology. *PNAS*. 1999;96(24):13756–13761. DOI: 10.1073/pnas.96.24.13756.
6. Chen Y, Müller JD, So PTC, Gratton E. The photon counting histogram in fluorescence fluctuation spectroscopy. *Biophysical Journal*. 1999;77(1):553–567. DOI: 10.1016/S0006-3495(99)76912-2.
7. Huang B, Perroud TD, Zare RN. Photon counting histogram: one-photon excitation. *ChemPhysChem*. 2004;5(10):1523–1531. DOI: 10.1002/cphc.200400176.
8. Müller JD. Cumulant analysis in fluorescence fluctuation spectroscopy. *Biophysical Journal*. 2004;86(6):3981–3992. DOI: 10.1529/biophysj.103.037887.
9. Скакун ВВ, Апанасович ВВ. Анализ смеси «мономер – олигомер» в системах одноквантовой флуоресцентной флуктуационной спектроскопии. *Вестник БГУ. Серия 1, Физика. Математика. Информатика*. 2016;2:52–59. EDN: WANNRJ.
10. Nederveen-Schippers LM, Pathak P, Keizer-Gunnink I, Westphal AH, van Haastert PJM, Borst JW, et al. Combined FCS and PCH analysis to quantify protein dimerization in living cells. *International Journal of Molecular Sciences*. 2021;22(14):7300. DOI: 10.3390/IJMS22147300.
11. Palo K, Mets Ü, Jäger S, Kask P, Gall K. Fluorescence intensity multiple distributions analysis: concurrent determination of diffusion times and molecular brightness. *Biophysical Journal*. 2000;79(6):2858–2866. DOI: 10.1016/S0006-3495(00)76523-4.
12. Perroud TD, Huang B, Zare RN. Effect of bin time on the photon counting histogram for one-photon excitation. *ChemPhysChem*. 2005;6(5):905–912. DOI: 10.1002/cphc.200400547.
13. Wu B, Singer RH, Mueller JD. Time-integrated fluorescence cumulant analysis and its application in living cells. In: Tetin SY, editor. *Fluorescence fluctuation spectroscopy (FFS). Part A*. San Diego: Academic Press; 2013. p. 99–119 (Methods in enzymology; volume 518). DOI: 10.1016/B978-0-12-388422-0.00005-4.
14. Skakun VV, Engel R, Digris AV, Borst JW, Visser AJWG. Global analysis of autocorrelation functions and photon counting distributions. *Frontiers in Bioscience – Elite*. 2011;3(2):489–505. DOI: 10.2741/e264.
15. Skakun VV, Digris AV, Apanasovich VV. Global analysis of autocorrelation functions and photon counting distributions in fluorescence fluctuation spectroscopy. In: Engelborghs Y, Visser AJWG, editors. *Fluorescence spectroscopy and microscopy: methods and protocols*. Totowa: Humana Press; 2014. p. 719–741 (Methods in molecular biology; volume 1076). DOI: 10.1007/978-1-62703-649-8_33.
16. Scales N, Swain PS. Resolving fluorescent species by their brightness and diffusion using correlated photon-counting histograms. *PLoS One*. 2019;14(12):e0226063. DOI: 10.1371/journal.pone.0226063.
17. Gopich IV, Kim J-Y, Chung HS. Analysis of photon trajectories from diffusing single molecules. *The Journal of Chemical Physics*. 2023;159(2):024119. DOI: 10.1063/5.0153114.
18. Скакун ВВ, Апанасович ВВ. Использование аппарата производящих функционалов для анализа потоков фотоотсчетов в системах одноквантовой регистрации интенсивности флуоресценции. *Журнал прикладной спектроскопии*. 2025;92(2):235–245. EDN: WLQAUC.
19. Апанасович ВВ, Коляда АА, Чернявский АФ. *Статистический анализ случайных потоков в физическом эксперименте*. Минск: Университетское; 1988. 254 с.
20. Большаков ИА, Ракошиц ВС. *Прикладная теория случайных потоков*. Москва: Советское радио; 1978. 248 с.
21. Скакун ВВ, Апанасович ВВ. Расчет распределения числа фотоотсчетов в системах регистрации флуктуаций интенсивности флуоресценции. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2023;2:22–38. EDN: GSQXFP.

22. Hess ST, Webb WW. Focal volume optics and experimental artifacts in confocal fluorescence correlation spectroscopy. *Biophysical Journal*. 2002;83(4):2300–2317. DOI: 10.1016/S0006-3495(02)73990-8.
23. Shingaryov IP, Skakun VV, Apanasovich VV. Simulation of a stream of photon counts in single-molecule fluorescence fluctuation spectroscopy. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2012;78(6):892–898. DOI: 10.1007/s10812-012-9549-7.
24. Shingaryov IP, Skakun VV, Apanasovich VV. Simulation of autocorrelation function and photon counting distribution in fluorescence fluctuation spectroscopy. In: Engelborghs Y, Visser AJWG, editors. *Fluorescence spectroscopy and microscopy: methods and protocols*. Totowa: Humana Press; 2014. p. 743–755 (Methods in molecular biology; volume 1076). DOI: 10.1007/978-1-62703-649-8_34.
25. Bevington PR, Robinson DK. *Data reduction and error analysis for the physical sciences*. 3rd edition. Boston: McGraw-Hill; 2003. XII, 320 p.
26. Schwille P, Haupts U, Maiti S, Webb WW. Molecular dynamics in living cells observed by fluorescence correlation spectroscopy with one- and two-photon excitation. *Biophysical Journal*. 1999;77(4):2251–2265. DOI: 10.1016/S0006-3495(99)77065-7.
27. Skakun VV, Novikov EG, Apanasovich TV, Apanasovich VV. Fluorescence cumulants analysis with non-ideal observation profiles. *Methods and Applications in Fluorescence*. 2015;3(4):045003. DOI: 10.1088/2050-6120/3/4/045003.

Получена 30.09.2025 / исправлена 11.11.2025 / принята 17.11.2025.
Received 30.09.2025 / revised 11.11.2025 / accepted 17.11.2025.

ДВУХИМПУЛЬСНАЯ ЛАЗЕРНАЯ АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ГАЛЛИЯ

К. Ф. ЕРМАЛИЦКАЯ¹⁾, А. В. МАРКОВСКАЯ¹⁾, У. К. ЩЕРБА¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Аннотация. Изучены возможности лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии (лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии) для послойного элементного микроанализа материалов на основе галлия и тонких функциональных покрытий. Исследована двухимпульсная лазерная абляция галлия и покрытий на его основе для определения оптимальных параметров лазерного излучения, обеспечивающих проведение прецизионного глубинного анализа. В целях изучения чистого галлия разработан метод пробоподготовки, заключающийся в нанесении капли металла на тугоплавкую вольфрамовую подложку с последующим охлаждением жидким азотом для затвердевания. Предложенная методика успешно адаптирована для анализа ультратонких гальванических покрытий хлористого галлия (GaCl_3) на стальной подложке (толщина около 5,0 мкм) и сернокислого галлия ($\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$) на кремниевой подложке (толщина около 0,5 мкм). Показано, что при модифицированных параметрах (расфокусировка +10 мм, энергия 65 мДж) одна пара сдвоенных импульсов испаряет слой покрытия GaCl_3 на стали толщиной около 0,30 мкм и слой покрытия $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ на стали толщиной около 0,08 мкм, а характер зависимости интенсивности спектральных линий от номера импульса позволяет оценивать микрорельеф подложки.

Ключевые слова: лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия; спектральный анализ покрытий на основе галлия; сдвоенные лазерные импульсы; лазерная абляция.

DOUBLE-PULSE LASER ATOMIC EMISSION SPECTROSCOPY OF GALLIUM-BASED FUNCTIONAL COATINGS

K. F. ERMALITSKAIA^a, A. V. MARKOVSKAIA^a, U. K. SHCHERBA^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: K. F. Ermalitskaia (ermalitskaia@gmail.com)

Abstract. The capabilities of laser atomic emission spectroscopy (laser-induced breakdown spectroscopy) for layer-by-layer elemental microanalysis of gallium-based materials and thin functional coatings was studied. Double-pulse laser ablation of gallium and gallium-based coatings was investigated to determine the optimal laser parameters for

Образец цитирования:

Ермалицкая КФ, Марковская АВ, Щерба УК. Двухимпульсная лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия функциональных покрытий на основе галлия. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2026;1:26–34. EDN: KHWNSZ

For citation:

Ermalitskaia KF, Markovskaia AV, Shcherba UK. Double-pulse laser atomic emission spectroscopy of gallium-based functional coatings. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2026;1:26–34. Russian. EDN: KHWNSZ

Авторы:

Ксения Федоровна Ермалицкая – кандидат физико-математических наук, доцент; доцент кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета.

Анна Вячеславовна Марковская – студентка физического факультета. Научный руководитель – К. Ф. Ермалицкая.

Ульяна Константиновна Щерба – студентка физического факультета. Научный руководитель – К. Ф. Ермалицкая.

Authors:

Ksenia F. Ermalitskaia, PhD (physics and mathematics), docent; associate professor at the department of laser physics and spectroscopy, faculty of physics.

ermalitskaia@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-2134-6938>

Anna V. Markovskaia, student at the faculty of physics.

Ulyana K. Shcherba, student at the faculty of physics.

conducting precise depth profiling. To study pure gallium a sample preparation method involving the application of a metal droplet onto a refractory tungsten substrate followed by cooling with liquid nitrogen for solidification was developed. The proposed methodology was successfully adapted for the analysis of ultrathin galvanic gallium chloride (GaCl_3) coating on a steel substrate (thickness of approximately $5.0\text{ }\mu\text{m}$) and gallium sulfate ($\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$) coating on a silicon substrate (thickness of approximately $0.5\text{ }\mu\text{m}$). It was shown that with modified parameters (defocusing $+10\text{ mm}$, energy 65 mJ) one pair of double pulses evaporates a layer GaCl_3 coating on steel with a thickness of about $0.30\text{ }\mu\text{m}$ and a layer of $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ coating on steel with a thickness of about $0.08\text{ }\mu\text{m}$, and the nature of the dependence of the intensity of spectral lines on the pulse number curves allows for the assessment of the substrate microrelief.

Keywords: laser atomic emission spectroscopy; spectral analysis of gallium-based coatings; double laser pulses; laser ablation.

Введение

Галлий является уникальным материалом, свойства которого разительно отличаются от свойств других металлов. Во-первых, для него характерен чрезвычайно большой контраст температуры плавления ($29,76\text{ }^\circ\text{C}$) и температуры кипения ($2203,85\text{ }^\circ\text{C}$), что обусловлено редкой орторомбической кристаллической решеткой. Во-вторых, галлий отличается наличием эффекта увеличения плотности при переходе из твердого состояния в жидкое (данным свойством обладают только вода и кремний). В-третьих, названный материал является хрупким и имеет низкую прочность на разрыв в твердом состоянии (легко царапается); высокую пластичность (практически как у свинца), благодаря которой его можно ковать и раскатывать в листы; способность к переохлаждению в жидком состоянии вплоть до $-40\text{ }^\circ\text{C}$.

Несмотря на то что галлий обладает умеренной тепло- и электропроводностью (но гораздо меньшей, чем у меди и алюминия), он находит широкое применение ввиду возможностей легко сплавляться с большинством металлов, а также образовывать интерметаллиды, часто используемые для создания функциональных покрытий. Наиболее известны соединения галлия с элементами V группы (GaAs , GaN , GaP), которые являются основными элементами, применяемыми в высокочастотной электронике, оптоэлектронике и оптогальванике. Так, благодаря высокой электронной подвижности и большой ширине запрещенной зоны арсенид галлия используется при производстве СВЧ-устройств, сверхбыстрых цифровых схем, инфракрасных светодиодов, лазерных диодов и солнечных панелей высокой эффективности для космоса. Нитрид галлия является ключевым материалом для работы в ультрафиолетовой и синей спектральных областях. На его основе созданы светодиоды и лазеры, транзисторы с высокой подвижностью электронов для базовых станций 5G, радаров, мощных зарядных устройств [1]. Среди других многофункциональных соединений галлия следует упомянуть галинстан – малотоксичный сплав галлия, индия и олова, находящийся в жидком состоянии при комнатной температуре и используемый как заменитель ртути в термометрах и как термопаста в процессорах, системах охлаждения. Покрытия из данного жидкого сплава применяются для самовосстановления электрических цепей, уменьшения сопротивления в микрофлюидных устройствах и т. д.

Таким образом, все покрытия на основе галлия можно разделить на три группы [2; 3]. В первую группу входят чистый галлий и жидкометаллические сплавы, получаемые гальваническим способом, втиранием, напылением, инжестированием и применяемые в микроэлектронике (покрытия толщиной от $0,01$ до $100,0\text{ мкм}$). Ко второй группе относятся интерметаллиды (GaPd_2 , GaMg_2 , $\text{La} - \text{Ru} - \text{Ga}$, $\text{Ce} - \text{Ru} - \text{Ga}$ и др.), изготавливаемые при диффузионном насыщении и ионной имплантации и предназначенные для повышения износостойкости и использования в качестве антифрикционных покрытий (покрытия толщиной $1 - 50\text{ мкм}$). Третью группу составляют полупроводниковые соединения, оксид и нитрид галлия (GaAs , GaN , Ga_2O_3), для формирования которых задействуют молекулярно-лучевую эпитаксию, металлоорганическую газовую эпитаксию, магнетронное распыление и атомно-слоевое осаждение. Область использования обширна (радары, светодиоды, лазерные диоды, мощные транзисторы, газовые сенсоры и т. д.).

Значительное количество соединений галлия и изделий из них, в том числе функциональных покрытий, привело к формированию комплексного подхода к проведению анализа в зависимости от поставленной задачи. Наиболее популярными способами изучения элементного состава являются рентгенофотоэлектронная спектроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия и вторичная ионная масс-спектрометрия. В качестве дополнительного метода может использоваться атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой. Каждый подход имеет как преимущества, так и недостатки. Рентгеновские методы являются поверхностно-чувствительными: первый метод позволяет исследовать покрытия толщиной $5 - 10\text{ нм}$, второй метод – покрытия толщиной $1 - 2\text{ мкм}$, давая усредненный состав по сравнительно большому объему. Масс-спектрометрия и атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно

связанной плазмой относятся к сверхчувствительным методам с очень хорошими метрологическими характеристиками, однако они предполагают довольно длительный и трудоемкий процесс пробоподготовки [4; 5].

Лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия (ЛАЭС) на протяжении последних десятилетий зарекомендовала себя как быстрый малодеструктивный метод прямого анализа многокомпонентных образцов, не требующий не только пробоподготовки, но и очистки поверхности перед исследованием. Вместе с тем из-за малого размера лазерного пятна на поверхности (100–200 мкм) доступна возможность проведения сканирования поверхности и сравнения концентраций элементов в разных точках образца. Исследования показывают, что при сравнительно небольшой глубине кратера (200 мкм) толщину испаряемого слоя можно считать постоянной, что дает возможность проводить послойный элементный анализ и оценивать качество покрытия. Тем не менее в последнее время отмечается, что в большинстве случаев ЛАЭС является скорее полуколичественным методом анализа. Это обстоятельство связано с тем, что при лазерной абляции сложных объектов (пористых, имеющих неоднородную структуру, состоящих из компонентов с существенно отличающимися теплофизическими свойствами) образующаяся абляционная плазма может быть неоднородна, и учет данного фактора приводит к нелинейности градуировочных графиков. Однако преимущества ЛАЭС не позволяют не принимать во внимание указанный метод при изучении многокомпонентных функциональных покрытий.

Цель настоящей работы – исследование двухимпульсной лазерной абляции галлия и покрытий на его основе, а также определение оптимальных параметров лазерного излучения для проведения послойного микроанализа. Объектами изучения явились образцы галлия размерами 2×3 мм, нанесенные на тугоплавкую вольфрамовую подложку (фольга толщиной 0,1 мм) и подвергнутые воздействию низких температур (жидкого азота) для улучшения сцепления с подложкой, а также гальваническое покрытие хлористого галлия (GaCl_3) на стальной подложке и гальваническое покрытие сернокислого галлия ($\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$) на кремниевой подложке.

Экспериментальная установка

Эксперимент проводился с использованием двухимпульсного лазерного атомно-эмиссионного многоканального спектрометра, разработанного и изготовленного на кафедре лазерной физики и спектроскопии физического факультета БГУ совместно с лабораторией спектроскопии Научно-исследовательского института прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко БГУ. В качестве источника возбуждения использовался твердотельный лазер с полупроводниковой накачкой. Применение полупроводниковой накачки вместо ламповой импульсной накачки позволяет существенно повысить ресурс системы и стабильность выходных характеристик [6].

Двухимпульсный лазерный атомно-эмиссионный многоканальный спектрометр имеет двухимпульсный Nd : YAG-лазер с диодной накачкой, частотой повторения импульсов 10 Гц и длиной волны 1064 нм, который выступает в качестве источника возбуждения плазмы. Длительность импульса составляет около 10 нс. Энергия лазерного импульса варьируется от 10 до 100 мДж путем изменения тока лазерных диодов. Диапазон анализируемых длин волн названного спектрометра составляет 260–760 нм, диаметр лазерного луча на поверхности образца – 50 мкм. Прибор обладает возможностью анализировать образцы размерами $200 \times 200 \times 200$ мм. Следует отметить, что временной интервал между сдвоенными лазерными импульсами можно устанавливать в диапазоне от 0 мкс (оба импульса синхронно достигают поверхности, что можно рассматривать как одиночный импульс удвоенной мощности) до 100 мкс с шагом 1 мкс. Количество определяемых химических элементов достигает значения 50.

Для регистрации спектров плазмы используются спектрометры с ПЗС-линейкой на основе полихроматора SDH-1 (спектральный диапазон 190–800 нм, разрешение 0,1 нм при ширине одновременно регистрируемого спектрального диапазона 130 нм).

Специализированное программное обеспечение двухимпульсного лазерного атомно-эмиссионного многоканального спектрометра позволяет задавать следующие параметры:

- режим одиночных (0 мкс) и сдвоенных лазерных импульсов (1–100 мкс с шагом 1 мкс);
- количество импульсов на точку (при этом можно дополнительно задать число предварительных лазерных «выстрелов» для очистки загрязненной поверхности – импульсов, воздействующих на поверхность до основных импульсов, но спектр от которых не регистрируется);
- энергию двойных лазерных импульсов и частоту их повторения;
- точки перемещения предметного столика с закрепленным образцом в двух плоскостях (вверх-вниз, влево-вправо). Режим «микроскоп» в совокупности со светодиодной подсветкой и лазером прицеливания позволяет точно определять место воздействия лазерного излучения на образец, что необходимо при исследовании готовых промышленных изделий сложной формы, а также неоднородностей, визуально отличающихся цветом от остальной поверхности.

Контроль разрушения поверхности образца, необходимый для оценки толщины испаряемого слоя вещества, осуществлялся с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4 – оптического прибора, предназначенного для бесконтактного высокоточного измерения микрорельефа поверхности (шероховатости, глубины и формы микронеровностей (в данном случае лазерного кратера)) методом интерференции света. Этот прибор работает по принципу интерференции света¹. Источник монохроматического света формирует пучок, который светоделительной пластиной разделяется на два идентичных луча. Первый (опорный) луч отражается от эталонного зеркала, а второй (измерительный) луч – от исследуемой поверхности образца через микрообъектив. Отразившись, лучи снова объединяются, и из-за разности оптических путей возникает интерференционная картина – система светлых и темных полос, соответствующих разной высоте рельефа.

Для измерения глубины лазерного кратера использовалась калиброванная зависимость: смещение полосы на одну ширину соответствует изменению высоты на половину длины волны света (примерно 0,275 мкм для зеленого света). Кратер на изображении выглядит как искривление полос внутрь. Этот бесконтактный метод обеспечивает высокую точность (до долей микрона), визуализацию микрорельефа и позволяет оперативно оценивать степень повреждения поверхности после лазерного импульса, минимизируя воздействие на образец.

Результаты и их обсуждение

Несмотря на то что все выбранные объекты исследования – галлий и его производные, подход к анализу, а именно к пробоподготовке, существенно отличается. Так, в случае с гальваническими покрытиями предварительная подготовка поверхности отсутствует, акцент делается на правильном выборе параметров лазерного излучения, позволяющих задать необходимую толщину испаряемого слоя, т. е. изучать объект по глубине с определенным шагом и выявлять границу покрытия и подложки. Исследование чистого галлия является менее тривиальной задачей ввиду того, что при комнатной температуре он может оказаться в жидком состоянии. Галлий плавится при температуре 29 °С, что выше стандартной комнатной температуры, однако контакт с руками исследователя при установке образца на предметный столик спектрометра может оказаться критическим.

В качестве пробоподготовки к лазерному микроанализу галлия был выбран метод, заключающийся в нанесении капли галлия на тугоплавкую подложку из вольфрама толщиной 0,1 мм с последующим охлаждением жидким азотом. В результате получались капли застывшего металла размером 1 × 3 мм (рис. 1). Данный подход можно использовать и для пробоподготовки жидких интерметаллидов галлия, например галинстана (ингаса) с низкой температурой плавления (–19 °С), а также для лазерного микроанализа.

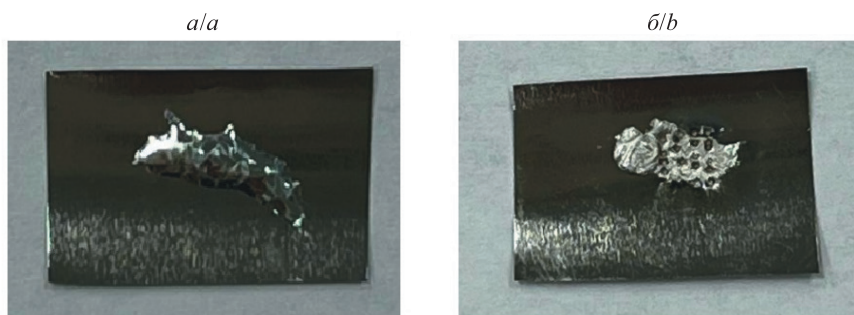


Рис. 1. Капля галлия, нанесенная на тугоплавкую вольфрамовую подложку с последующим охлаждением жидким азотом, при разных условиях:

a – до воздействия серий из двоек лазерных импульсов;
б – после воздействия серий из двоек лазерных импульсов

Fig. 1. Drop of gallium deposited on a refractory wolfram substrate followed by cooling with liquid nitrogen under different conditions:

a – before exposure to a series of double laser pulses;
b – after exposure to a series of double laser pulses

Использование режима двоек лазерных импульсов позволяет существенно увеличить регистрируемый аналитический сигнал в основном за счет дополнительного возбуждения атомов первичной плазмы излучением второго импульса. Оптимальное значение временного интервала между двойными лазерными импульсами является неодинаковым для разных веществ и зависит от их теплофизических свойств, но, как правило, оно находится в интервале от 3 до 12 мкс [7]. При исследовании многокомпонентных объектов обычно определяется оптимальное значение межимпульсного интервала отдельно для каждого

материала, а затем выбирается среднее время для регистрации сигнала от примесей, интенсивность спектральных линий которых из-за незначительной концентрации будет существенно ниже, чем интенсивность спектральных линий основных компонентов [8]. Однако при изучении легкоплавкого галлия на тугоплавкой вольфрамовой подложке ряд трудностей возникают еще на этапе выбора аналитических спектральных линий, оценка интенсивности которых и будет служить критерием выбора временного интервала. Так, у спектральных линий галлия даже при одноимпульсной абляции наблюдается провал в центре, что указывает на сильное самопоглощение в плазме. Снижение энергии лазерных импульсов для уменьшения количества атомов галлия, поступающих в парогазовое облако, не позволяет решить данную проблему [9]. При этом интенсивность линий вольфрама падает практически до уровня фона, что не дает возможности определить толщину слоя покрытия.

В целях уменьшения эффекта самопоглощения для спектральных линий галлия в плазме был использован метод управления уровнем абляции за счет снижения плотности мощности лазерного излучения на поверхности при расфокусировке [10]. Предметный столик с закрепленным на нем образцом с помощью микровинта может перемещаться относительно точки фокуса лазерного луча, положение которой устанавливается визуально посредством веб-камеры лазерного спектрометра, работающей в режиме онлайн-микроскопа. Возможны два варианта расфокусировки: 1) положительная расфокусировка (точка фокуса лазерного луча находится над поверхностью образца); 2) отрицательная расфокусировка (образец сдвинут к лазерному лучу, точка фокуса оказывается внутри образца) (рис. 2).

Отрицательная расфокусировка предпочтительна при лазерной абляции таких легкоплавких металлов, как галлий. В случае положительной расфокусировки распространяющаяся плотная горячая плазма, достигнув фокуса, может вызвать формирование лазерного пробоя, что, в свою очередь, приведет к дополнительному неконтролируемому росту температуры плазмы и скачкам регистрируемого аналитического сигнала [11]. При расфокусировке лазерного луча относительно поверхности увеличивается площадь, с которой происходит лазерная абляция, что влечет за собой уменьшение плотности мощности и, как следствие, снижение уровня испарения. Эти обстоятельства сказываются на толщине испаряемого слоя, количестве вещества, поступающего в плазму, а также на величине аналитического сигнала.

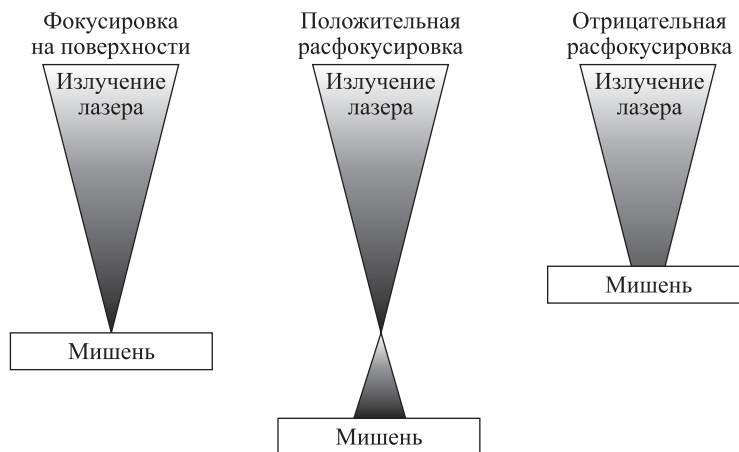


Рис. 2. Различные схемы фокусировки лазерного излучения относительно поверхности образца

Fig. 2. Various laser beam focusing schemes relative to the sample surface

Для анализа были выбраны спектральные линии галлия, которым соответствуют длины волн 403 нм (Ga 403) и 417 нм (Ga 417), и спектральные линии вольфрама, которым соответствуют длины волн 396 нм (W 396) и 422 нм (W 422). При проведении исследования изучалось влияние расфокусировки (от –10 до 10 мм) на интенсивность спектральных линий галлия и вольфрама при одноимпульсной лазерной абляции (межимпульсный интервал 0 мкс) и двухимпульсной лазерной абляции (межимпульсный интервал 1–15 мкс с шагом 1 мкс). Одновременно с помощью микроинтерферометра Линника оценивалась деструкция поверхности. Зависимость интенсивности спектральных линий галлия и вольфрама от расстояния расфокусировки для одноимпульсного режима (межимпульсный интервал 0 мкс) и двухимпульсного режима (межимпульсный интервал 10 мкс) приведена на рис. 3. Было обнаружено, что при небольших значениях расфокусировки для обоих элементов наблюдается увеличение спектрального сигнала, что связано с уменьшением количества вещества, поступающего в абляционную плазму и, как следствие,

со снижением самопоглощения. Однако при небольших расстояниях (± 3 и ± 5 мм при одноимпульсной и двухимпульсной лазерной абляции соответственно) для спектральных линий галлия по-прежнему наблюдается провал в центре спектральных линий. Следует отметить, что при положительной расфокусировке на любых расстояниях галлий имеет плохую воспроизводимость аналитического сигнала при повторных регистрациях из-за формирования лазерной искры в точке фокуса над поверхностью.

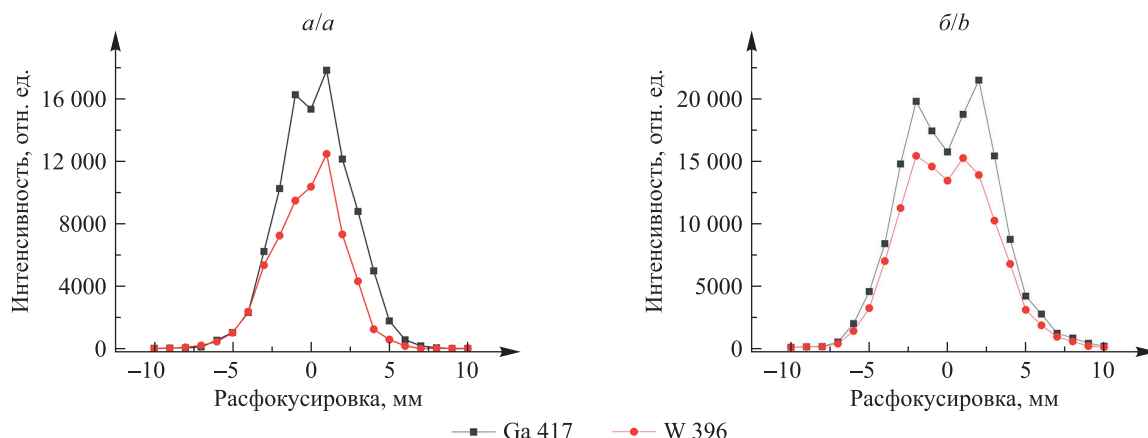


Рис. 3. Зависимость интенсивности спектральных линий Ga 417 и W 396 от расстояния расфокусировки при лазерной абляции галлия на вольфрамовой подложке:
а – одноимпульсная лазерная абляция (межимпульсный интервал 0 мкс);
б – двухимпульсная лазерная абляция (межимпульсный интервал 10 мкс)

Fig. 3. Dependence of the intensity of the spectral lines Ga 417 and W 396 on the defocusing distance during laser ablation of gallium on a wolfram substrate:
а – single-pulse laser ablation (interpulse interval 0 μ s);
б – double-pulse laser ablation (interpulse interval 10 μ s)

В ходе проведения эксперимента было определено, что оптимальными значениями расфокусировки и временного интервала между двоянными лазерными импульсами являются -8 и 10 мкс соответственно; энергия лазерных импульсов составляла 50 мДж [12; 13]. Вместе с тем можно избежать влияния самопоглощения на спектральные линии галлия. Аналитический сигнал от вольфрама в несколько раз превышает уровень фона. Суммарные спектры галлиевой капли на вольфрамовой подложке, зарегистрированные за 50 двоянных лазерных импульсов, направленных в точку, с энергией 50 мДж каждый, приведены на рис. 4.

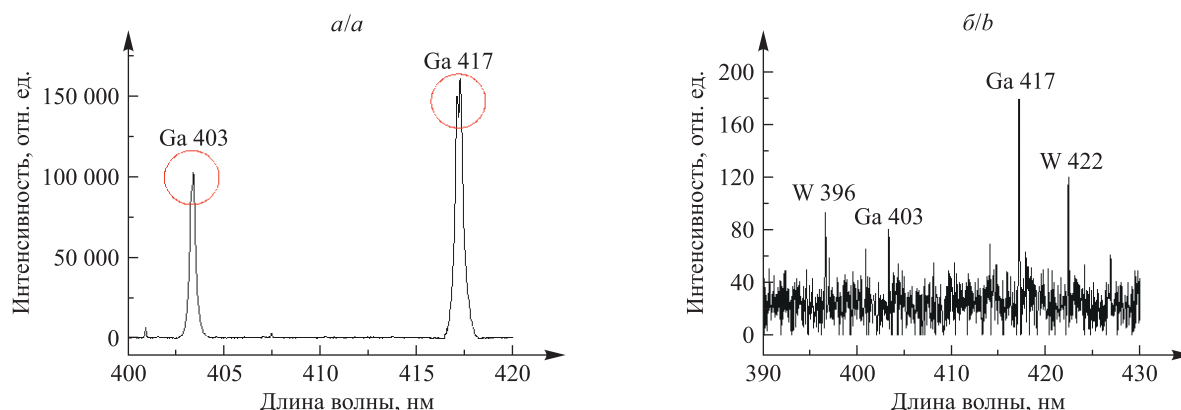


Рис. 4. Фрагменты спектров галлиевой капли на вольфрамовой подложке, зарегистрированные при двухимпульсной лазерной абляции:
а – фокусировка лазерного излучения на поверхности (межимпульсный интервал 0 мкс);
б – расфокусировка лазерного излучения 8 мм (межимпульсный интервал 10 мкс)

Fig. 4. Spectral fragments of a gallium droplet on a wolfram substrate recorded during double-pulse laser ablation:
а – laser beam focusing on the surface (interpulse interval 0 μ s);
б – laser beam defocusing 8 mm (interpulse interval 10 μ s)

При названных выше параметрах была исследована динамика содержания элементов в образцах по глубине (номеру импульса), оцененная по изменению интенсивности спектральных линий (рис. 5). Поскольку чистый галлий наносился на вольфрамовую фольгу вручную, при построении зависимости полагалось, что максимальная интенсивность спектральных линий галлия соответствует содержанию этого элемента (1, или 100 %), аналогичный подход применялся и для вольфрама. В ряде случаев суммарное содержание превышает 1. Данный факт указывает на то, что при достижении лазерными импульсами вольфрамовой фольги распространяющаяся горячая абляционная плазма плавит стенки кратера из галлия, этот элемент также поступает в парогазовое облако и обнаруживается спектрально. При первых 15 лазерных импульсах наблюдаются флуктуации спектрального сигнала галлия, что связано с неоднородностью поверхности капли, нанесенной вручную и в последующем резко охлажденной (даже на рис. 1, а, заметны трещины и микробороздки). От 15-го до 20-го импульса происходит лазерная абляция чистого галлия (достаточно плотного, однородного, без внутренних пор). Несомненно, технология анализа жидких металлов и сплавов на основе этого легкоплавкого элемента требует отработки, однако в данном случае задачей исследования было изучить саму возможность применения двухимпульсной ЛАЭС без потери ее главного преимущества – отсутствия длительной сложной пробоподготовки.

Из приведенных данных видно, что содержание вольфрама резко увеличивается на 22-м лазерном импульсе, направленном в точку, и снова снижается до 0 на 42-м импульсе. С учетом толщины вольфрамовой фольги (100 мкм) можно сделать вывод, что при расфокусировке 8 мм относительно поверхности одна пара сдвоенных лазерных импульсов с временным интервалом 10 мкс испаряет слой вольфрама толщиной около 5 мкм. Однако в реальности толщина испаряемого слоя будет в 2 раза ниже: резкое падение содержания вольфрама после 32-го импульса указывает на формирование сквозного отверстия, что подтверждается измерениями, выполненными с помощью микроинтерферометра Линника. Однако последующие лазерные импульсы будут испарять вещество со стенок кратера – застывший расплав металла от предыдущих импульсов, вытесненный распространяющейся плазмой на поверхность и затекший обратно в кратер. На этот факт указывает отличное от нуля содержание галлия, которое должно было стать равным нулю при достижении лазерными импульсами поверхности вольфрама. После 42-го лазерного импульса содержание обоих элементов оказывается на уровне нуля. Следовательно, отверстие в образце стало настолько широким, что лазерные импульсы проходят через него без испарения вещества со стенок кратера. Визуальное сравнение формы кратера с помощью микроинтерферометра Линника показало существенное различие диаметров внешнего и внутреннего кратеров на 32-м импульсе (300 и 40 мкм соответственно), которое практически исчезло к 42-му импульсу (250 и 210 мкм соответственно).

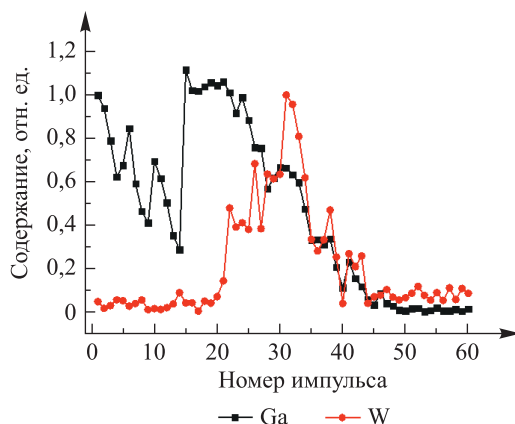


Рис. 5. Зависимость содержания галлия и вольфрама в образцах от номера лазерного импульса при двухимпульсной лазерной абляции галлиевой капли на вольфрамовой подложке толщиной 0,1 мм

Fig. 5. Dependence of the gallium and wolfram content in samples on the laser pulse number during double-pulse laser ablation of a gallium droplet on a 0.1 mm thick wolfram substrate

В целях проведения анализа покрытия GaCl_3 на стальной подложке и покрытия $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ на кремниевой подложке были выбраны спектральные линии галлия при 403 и 417 нм, кремния при 385 и 413 нм, серы при 403 и 415 нм, хлора при 432 и 443 нм и железа при 373 и 404 нм. Толщина покрытия GaCl_3 на стали и покрытия $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ на кремнии составляла 5,0 и 0,5 мкм соответственно. Для исследования тонких покрытий необходимо снизить толщину испаряемого сдвоенными лазерными импульсами слоя

вещества. Экспериментально было определено, что измерения оптимально проводить при расфокусировке 10 мм, межимпульсном интервале 10 мкс, энергии лазерных импульсов 65 мДж. Зависимость содержания элементов в исследуемых образцах, рассчитанного исходя из заявленного производителями среднего содержания компонентов в образцах и оцененного по динамике интенсивности спектральных линий, от номера лазерного импульса, направленного в точку на поверхности, приведена на рис. 6.

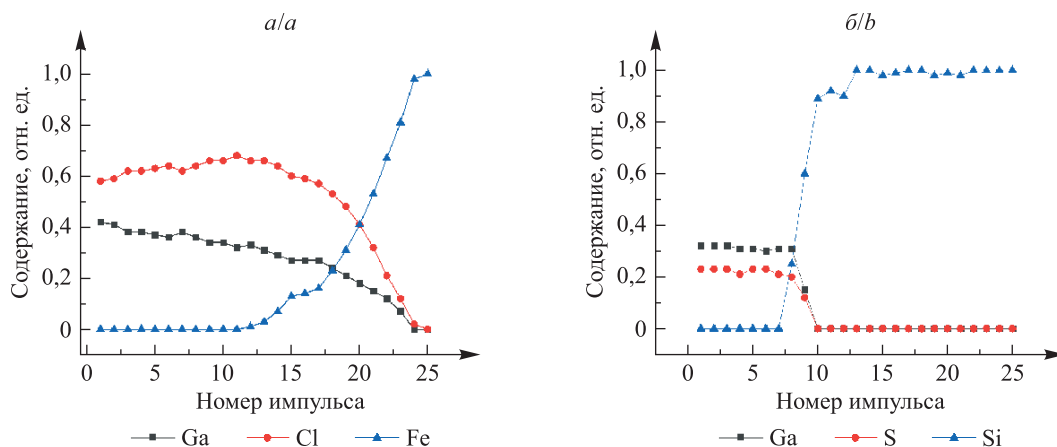


Рис. 6. Зависимость содержания элементов в различных образцах от номера лазерного импульса, направленного в точку на поверхности:
а – покрытие GaCl₃ на стальной подложке;
б – покрытие Ga₂(SO₄)₃ на кремниевой подложке

Fig. 6. Dependence of the element content in various samples on the laser pulse number directed to a per point on the surface:
а – GaCl₃ coating on a steel substrate;
б – Ga₂(SO₄)₃ coating on a silicon substrate

У покрытия Ga₂(SO₄)₃ на кремнии, в отличие от покрытия GaCl₃ на стали, есть резкая граница при переходе от покрытия к подложке, что обуславливается качеством поверхности самой подложки и позволяет оценить размер неровностей на ней. Так, в большинстве случаев сталь не подвергается предварительной шлифовке, и на исходных образцах присутствуют неровности рельефа. В результате формирующееся покрытие получается трехкомпонентным, причем концентрация железа увеличивается с глубиной, так как растет и диаметр «шипов» ближе к основе. Поверхность кремния изначально более гладкая, поэтому и покрытие получается без материала подложки. Покрытие GaCl₃ на стали полностью было испарено за 24 лазерных импульса, однако спектральные линии железа появились в спектре уже на 13-м импульсе. Исходя из того, что заявленная толщина покрытия составляет 5 мкм, при расфокусировке +10 мм одна пара сдвоенных лазерных импульсов с временным интервалом 10 мкс и энергией 65 мДж испаряет слой покрытия GaCl₃ на стали толщиной 0,20–0,38 мкм. С учетом наличия неровностей на исходной стальной подложке наиболее вероятное значение толщины составляет 0,30 мкм. Аналогичные вычисления для покрытия Ga₂(SO₄)₃ на кремниевой подложке дают значение 0,08 мкм.

Заключение

Проведенные исследования с использованием двухимпульсного лазерного атомно-эмиссионного многоканального спектрометра подтвердили высокую эффективность метода ЛАЭС для послойного элементного анализа материалов со сложными свойствами. В результате был разработан и успешно апробирован метод пробоподготовки для легкоплавкого галлия, основанный на его нанесении на вольфрамовую подложку и затвердевании в среде жидкого азота. Для анализа системы галлий – вольфрам определены оптимальные параметры лазерной абляции (использование отрицательной расфокусировки луча (–8 мм), сдвоенных импульсов с временным интервалом 10 мкс и энергией 50 мДж), что позволило устранить эффект самопоглощения спектральных линий галлия и обеспечить детектирование сигнала от подложки.

Мониторинг изменения интенсивности спектральных линий галлия и вольфрама в серии импульсов в сочетании с интерферометрическим контролем микрорельефа кратера (микроинтерферометр Линника) позволил установить момент достижения границы раздела и оценить толщину испаряемого слоя. Данная методика была успешно адаптирована для анализа ультратонкого покрытия GaCl₃ на стали (толщина 0,5 мкм) и ультратонкого покрытия Ga₂(SO₄)₃ на кремнии (толщина 5,0 мкм). Установлено, что при модифицированных параметрах (расфокусировка +10 мм, энергия 65 мДж) одна пара сдвоенных

импульсов испаряет около 0,3 мкм покрытия GaCl_3 на стали и около 0,08 мкм покрытия $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ на кремнии, а характер зависимости интенсивности спектральных линий от номера импульса дает возможность одновременно оценивать микрорельеф подложки.

Таким образом, настоящая работа демонстрирует возможность прецизионного глубинного анализа многослойных систем и покрытий с высоким пространственным разрешением, подтверждая практическую ценность комплекса ЛАЭС с двухимпульсным возбуждением и гибким управлением параметрами для задач материаловедения и контрольно-аналитического обеспечения.

Библиографические ссылки

1. Евстропьев АА, редактор. *Галлий: аналитическая химия, технология и применение*. Москва: Наука; 2019. 512 с.
2. Иванова РВ. *Химия и технология галлия*. Москва: Металлургия; 1973. 391 с.
3. Agarwal R, Abdulmajeed M. Gallium-based liquid metals as smart responsive materials: morphological forms and stimuli characterization. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2024;329:103183. DOI: 10.1016/j.cis.2024.103183.
4. Wang H, Chen S, Zhu X, Yuan B, Sun X, Zhang J, et al. Phase transition science and engineering of gallium-based liquid metal. *Matter*. 2022;5(7):2054–2085.
5. Ding Y, Zeng M, Fu L. Surface chemistry of gallium-based liquid metals. *Matter*. 2020;3(5):1477–1506. DOI: 10.1016/j.matt.2020.08.012.
6. Воропай ЕС, Гулис ИМ, Тарасов ДС, Ермалицкая ЕФ, Самцов МП, Радько АЕ и др. Лазерный атомно-эмиссионный спектрометр с ахроматической оптической системой. *Журнал прикладной спектроскопии*. 2021;88(3):486–492.
7. Воропай ЕС, Ермалицкая КФ, Тарасов ДС, Самцов МП, Шевченко КА, Кирсанов АА. Спектральный анализ образцов двухимпульсным лазерным атомно-эмиссионным спектрометром с ахроматической оптической системой. В: Килин СЯ, редактор. *Сборник научных трудов VII конгресса физиков Беларуси; 26–28 апреля 2023 г.; Минск, Беларусь*. Минск: Ковчег; 2023. с. 69–70.
8. Ермалицкая КФ, Воропай ЕС, Тарасов ДС. Исследование механизмов возбуждения спектральных линий в абляционной плазме с помощью двухимпульсного спектрометра ЛАЭМС. В: Ризноокая НН, редактор. *Приборостроение-2021. Материалы 14-й Международной научно-технической конференции; 17–19 ноября 2021 г.; Минск, Беларусь*. Минск: Белорусский национальный технический университет; 2021. с. 411–412.
9. Voropay ES, Ermalitskaia KF, Zajogin AP. Methods and apparatus for layerwise atomic emission analysis of materials and products with nanometer resolution. In: Belarusian National Technical University. *Photonics: science into production. Proceedings of Belarus – China forum; 2013 December 12–13; Minsk, Belarus*. Minsk: Belarusian National Technical University; 2023. p. 52–56.
10. Ермалицкая КФ. Управление плотностью мощности лазерного излучения при двухимпульсной лазерной абляции металлов. В: Ризноокая НН, редактор. *Приборостроение-2021. Материалы 14-й Международной научно-технической конференции; 17–19 ноября 2021 г.; Минск, Беларусь*. Минск: Белорусский национальный технический университет; 2021. с. 409–410.
11. Ермалицкая КФ, Щерба УК, Марковская АВ. Элементарный анализ покрытий и тонких слоев металлов методом двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии. В: Свистун АИ, Гусев ОК, Воробей РИ, Князев МА, Серенков ПС, Маляревич АМ и др., редакторы. *Приборостроение-2025. Материалы 18-й Международной научно-технической конференции; 13–15 ноября 2025 г.; Минск, Беларусь*. Минск: Белорусский национальный технический университет; 2025. с. 138–139.
12. Zeng X, Ermalitskaia KF. Plasma-laser radiation interaction during dual-pulse laser ablation of metals and alloys. В: Кутейко ММ, Афоненко АА, Баркова АВ, редакторы. *Квантовая электроника. Материалы XIV Международной научно-технической конференции; 21–23 ноября 2023 г.; Минск, Беларусь*. Минск: БГУ; 2023. с. 366–370.
13. Ермалицкая КФ, Красноперов НН, Воропай ЕС, Зажогин АП. Исследование влияния типа расфокусировки лазерного пучка на процессы формирования на поверхности титана оксидов при ее сканировании сериями сдвоенных лазерных импульсов в атмосфере воздуха. В: Углов ВВ, редактор. *Взаимодействие излучений с твердым телом. Материалы 16-й Международной конференции; 22–25 сентября 2025 г.; Минск, Беларусь*. Минск: БГУ; 2025. с. 59–62.

Получена 16.01.2026 / исправлена 26.01.2026 / принята 27.01.2026.
Received 16.01.2026 / revised 26.01.2026 / accepted 27.01.2026.

УДК 669.45 + 548.735

СТРУКТУРА И МИКРОТВЕРДОСТЬ СПЛАВА Zn – 2 мас. % Bi

В. Г. ШЕПЕЛЕВИЧ¹⁾, А. С. КЛЯУЗО^{1), 2)}, М. В. ГОЛЬЦЕВ²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Белорусский государственный медицинский университет,
пр. Дзержинского, 83, 220083, г. Минск, Беларусь

Аннотация. Представлены результаты исследования структуры и микротвердости сплава Zn – 2 мас. % Bi, изготовленного при различных скоростях охлаждения расплава. Установлено, что кристаллизация сплава со средней скоростью охлаждения 10 К/с вызывает появление ячеек в массивных образцах, а со скоростью охлаждения 10^5 – 10^6 К/с – образование дисперсных выделений висмута в быстрозатвердевших фольгах. Средний диаметр частиц висмута, расположенных в объеме ячеек и на их границах, равен 0,1 и 0,3 мкм соответственно. Средний размер зерен массивных образцов на порядок превосходит средний размер зерен быстрозатвердевших фольг. В массивных образцах формируется слабовыраженная текстура цинка (1013 + 2021), в быстрозатвердевших фольгах формируются текстуры цинка (0001) + (1010) и (1011) + (1122) (в слое, прилегающем к поверхности кристаллизатора,

Образец цитирования:

Шепелевич ВГ, Кляузо АС, Гольцев МВ. Структура и микротвердость сплава Zn – 2 мас. % Bi. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2026;1:35–43.
EDN: HYFFNO

For citation:

Shepelevich VG, Kliauzo AS, Goltsev MV. Structure and microhardness of Zn – 2 wt. % Bi alloy. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2026;1:35–43. Russian.
EDN: HYFFNO

Авторы:

Василий Григорьевич Шепелевич – доктор физико-математических наук, профессор; профессор кафедры физики твердого тела и нанотехнологий физического факультета.
Алексей Сергеевич Кляузо – аспирант кафедры физики твердого тела и нанотехнологий физического факультета¹⁾, старший преподаватель кафедры медицинской и биологической физики фармацевтического факультета²⁾. Научный руководитель – В. Г. Шепелевич.

Михаил Всеволодович Гольцев – кандидат физико-математических наук, доцент; заведующий кафедрой медицинской и биологической физики фармацевтического факультета.

Authors:

Vasiliy G. Shepelevich, doctor of science (physics and mathematics), full professor; professor at the department of solid state physics and nanotechnologies, faculty of physics.

shepelevich.vg@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-5899-1690>

Aliaksei S. Kliauzo, postgraduate student at the department of solid state physics and nanotechnologies, faculty of physics^a, and senior lecturer at the department of medical and biological physics, faculty of pharmacy^b.

kliauzo811@gmail.com

<https://orcid.org/0009-0003-3701-6532>

Mikhail V. Goltsev, PhD (physics and mathematics), docent; head of the department of medical and biological physics, faculty of pharmacy.

mgoltsev@mail.ru

<https://orcid.org/0009-0006-8904-6882>

и слое свободной поверхности соответственно). При изохронном отжиге быстрозатвердевших фольг сплава Zn – 2 мас. % Bi происходит уменьшение микротвердости в интервале температур 50–120 °C вследствие распада пересыщенного твердого раствора висмута в цинке и коалесценции дисперсных выделений висмута в интервале температур 50–120 °C. Изменение микротвердости в интервале температур 240–280 °C обусловлено протеканием эвтектического превращения.

Ключевые слова: сплав цинк – висмут; ячеистая структура; текстура; дисперсные частицы висмута; микротвердость.

STRUCTURE AND MICROHARDNESS OF Zn – 2 wt. % Bi ALLOY

V. G. SHEPELEVICH^a, A. S. KLIAUZO^{a, b}, M. V. GOLTSEV^b

^aBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bBelarusian State Medical University, 83 Dziarzhynskaga Avenue, Minsk 220083, Belarus

Corresponding author: A. S. Kliauzo (kliauzo811@gmail.com)

Abstract. The results of a study of the structure and microhardness of a Zn – 2 wt. % Bi alloy fabricated at different melt cooling rates are presented. It was found that alloy crystallisation at an average cooling rate of 10 K/s causes the formation of cells in bulk samples, while at a cooling rate of 10^5 – 10^6 K/s it leads to the formation of dispersed bismuth precipitates in rapidly solidified foils. The average diameter of bismuth particles located within the cell volume and at their boundaries are 0.1 and 0.3 μm , respectively. The average grain size of the bulk samples is an order of magnitude larger than that of the rapidly solidified foils. In massive samples a weakly expressed zinc texture (1013) + (2021) is formed, while in rapidly solidified foils zinc textures (0001) + (1010) and (1011) + (1122) are formed (in the layer adjacent to the crystalliser surface and in the free surface layer, respectively). During isochronous annealing of rapidly solidified Zn – 2 wt. % Bi foils, a decrease in microhardness occurs in the temperature range of 50–120 °C due to the decomposition of the super-saturated solid solution of bismuth in zinc and the coalescence of dispersed bismuth precipitates in the temperature range of 50–120 °C. The change in microhardness in the temperature range of 240–280 °C is due to the eutectic transformation.

Keywords: zinc – bismuth alloy; cellular structure; texture; dispersed bismuth particles; microhardness.

Введение

Сплавы на базе цинка активно применяются в различных отраслях промышленности. Основными легирующими элементами являются алюминий и медь. Также для легирования используются магний и олово. Благодаря легированию указанными элементами удается создать сплавы на основе цинка с высокими механическими и технологическими характеристиками, используемые для изготовления различных изделий [1]. Влияние висмута на структуру и свойства цинка мало изучено, что связано с наличием на диаграмме состояния их сплава области несмешивания двух жидких фаз [2]. Существование области расслоения жидких фаз приводит к формированию нежелательной микроструктуры, оказывающей негативное воздействие на физические свойства сплавов. Однако в последнее десятилетие установлено, что сплавы, в которых при определенных интервалах температур и концентраций происходит расслоение на две отличающиеся химическим составом жидкости, могут обладать важными свойствами. Например, сплавы системы Al – Bi, в диаграмме состояния которых существует область несмешивания двух жидких фаз, используются для получения водорода при взаимодействии с водой¹ [3; 4]. В последние годы появились сообщения о целесообразности применения сплавов системы Zn – Bi для изготовления водных цинк-ионных электрических батарей [5]. Установлена возможность образования 20-атомного кластера (состоит из 9 атомов цинка и 11 атомов висмута), который обеспечивает переход от небольших кластеров к объемному металлу [6].

Цель настоящей работы – проведение исследования структуры и свойств монотектического сплава Zn – 2 мас. % Bi.

Материалы и методы исследования

Сплав Zn – 2 мас. % Bi получили сплавлением исходных компонентов и последующей кристаллизацией в графитовой изложнице. Литые образцы имели длину 7,0 см и поперечное сечение 0,5 см²; охлаждение происходило со средней скоростью около 10 К/с. Из средней части слитка вырезали образцы

¹Миркин А. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / под ред. Я. С. Уманского. М. : Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. 864 с.

для исследования структуры и микротвердости. Для изготовления фольги кусочек сплава массой примерно 0,2 г расплавляли и каплю расплава инжестировали на внутреннюю полированную поверхность вращающегося медного цилиндра. Скорость охлаждения при изготовлении фольги составляла 10^5 – 10^6 К/с. Толщина фольг, использованных для определения структуры и исследования микротвердости, была равна 50–90 мкм.

Исследование элементного и фазового состава выполняли с помощью растрового электронного микроскопа LEO-1455VP (*Carl Zeiss*, Германия), имеющего специальную приставку HKL Channel 5. Рентгеноспектральный микроанализ фольг сплава осуществляли с использованием детектора фирмы *Rontec* (Германия). Металлографические исследования проводили методом случайных секущих с погрешностью 5–10 %. Рентгеноструктурные исследования выполняли на дифрактометре Ultimate IV (*Rigaku*, Япония) в медном излучении. Погрешность измерения параметра кристаллической решетки не превышала 10^{-4} нм. Изучение текстуры осуществляли методом обратных полюсных фигур [7] с использованием дифракционных отражений 0002, $10\bar{1}0$, $10\bar{1}1$, $10\bar{1}2$, $1\bar{1}20$, $10\bar{1}3$, $1\bar{1}22$, 2021. Микротвердость образцов измеряли на приборе ПМТ-3 (ОАО «ЛОМО», Россия) при нагрузке 20 г с погрешностью 4 %. Изохронный отжиг быстротвердевших фольг проводился с выдержкой 20 мин при каждой температуре в интервале 20–300 °С.

Результаты и их обсуждение

На дифрактограмме массивного сплава и его быстротвердевшей фольги Zn – 2 мас. % Bi наблюдаются дифракционные отражения цинка (0002, $10\bar{1}0$, $10\bar{1}1$, $10\bar{1}2$, $1\bar{1}20$, $10\bar{1}3$, $1\bar{1}22$, 2021) и висмута ($10\bar{1}2$, $10\bar{1}4$, $1\bar{1}20$, $10\bar{1}5$, 2020, 2022, 0224, $10\bar{1}7$, 2025, $1\bar{1}22$, $2\bar{1}30$, 0009) [7]. Были определены положения слабовыраженных дифракционных отражений при углах $2\theta = 31,7^\circ$, $2\theta = 33,9^\circ$ и $2\theta = 47,5^\circ$. Расчет показал, что указанным дифракционным отражениям соответствуют плоскости ($10\bar{1}0$), (2020) и ($0\bar{1}12$) окиси цинка [7].

С помощью металлографических шлифов изучена зеренная структура исследуемого сплава. Для массивного образца средний размер зерен равен 0,28 мм, для быстротвердевших фольг – 21,0 мкм.

Микроструктура участков поперечного сечения массивного образца, находящихся на различном расстоянии от его поверхности, изображена на рис. 1.

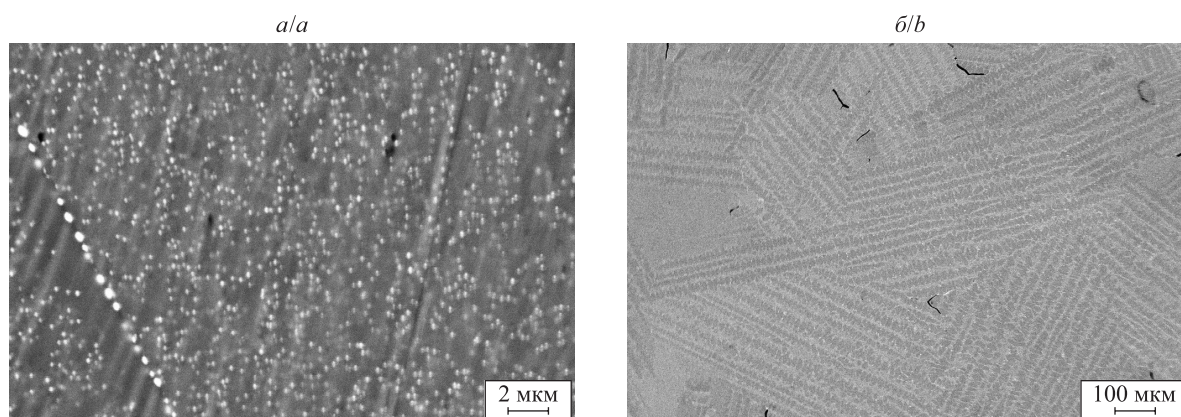


Рис. 1. Микроструктура участка 1 (а) и участка 2 (б) поперечного сечения массивного образца сплава Zn – 2 мас. % Bi, расположенных на различном расстоянии от его поверхности

Fig. 1. Microstructure of section 1 (a) and section 2 (b) of the cross section of a massive sample of Zn – 2 wt. % Bi alloy located at different distances from its surface

Участок 1 расположен ближе к поверхности слитка, чем участок 2. На участке 1 наблюдаются шарообразные белые выделения диаметром около 0,1 мкм. Рентгеноспектральный анализ показал, что ими являются выделения висмута. В темных областях концентрация висмута практически равна нулю, а в областях, содержащих светлые выделения, концентрация этого элемента составляет более 2 %. На границах образуются более крупные белые выделения (диаметр около 0,3 мкм). На участке 2 наблюдаются чередующиеся темные и светлые полосы, расположенные в пределах каждого зерна. Расстояние между светлыми полосами составляет 25–40 мкм, их толщина равна 5–20 мкм. Более детальная структура светлой полосы представлена на рис. 2. Белые полосы содержат большое количество дисперсных частиц

²Салтыков С. А. Стереометрическая металлография : учеб. пособие. М. : Металлургия, 1976. 272 с.

висмута, диаметр сечений которых достигает 0,3 мкм. Выделения висмута формируют ячейки между соседними светлыми полосами, средний размер которых составляет примерно 10–25 мкм.

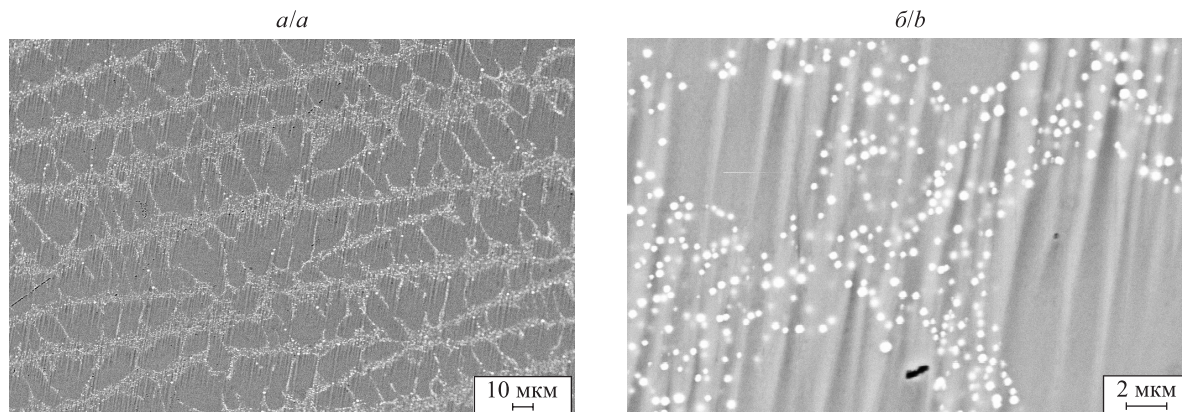


Рис. 2. Микроструктура светлых полос при масштабе 10 мкм (а) и масштабе 2 мкм (б)

Fig. 2. Microstructure of light bands a scale of 10 μm (a) and a scale of 2 μm (b)

Распределение компонентов вдоль линии перемещения электронного пучка по поверхности поперечного сечения массивного образца сплава Zn – 2 мас. % Bi (рис. 3) позволило определить, что белые участки соответствуют выделениям висмута, темные участки – выделениям цинка.

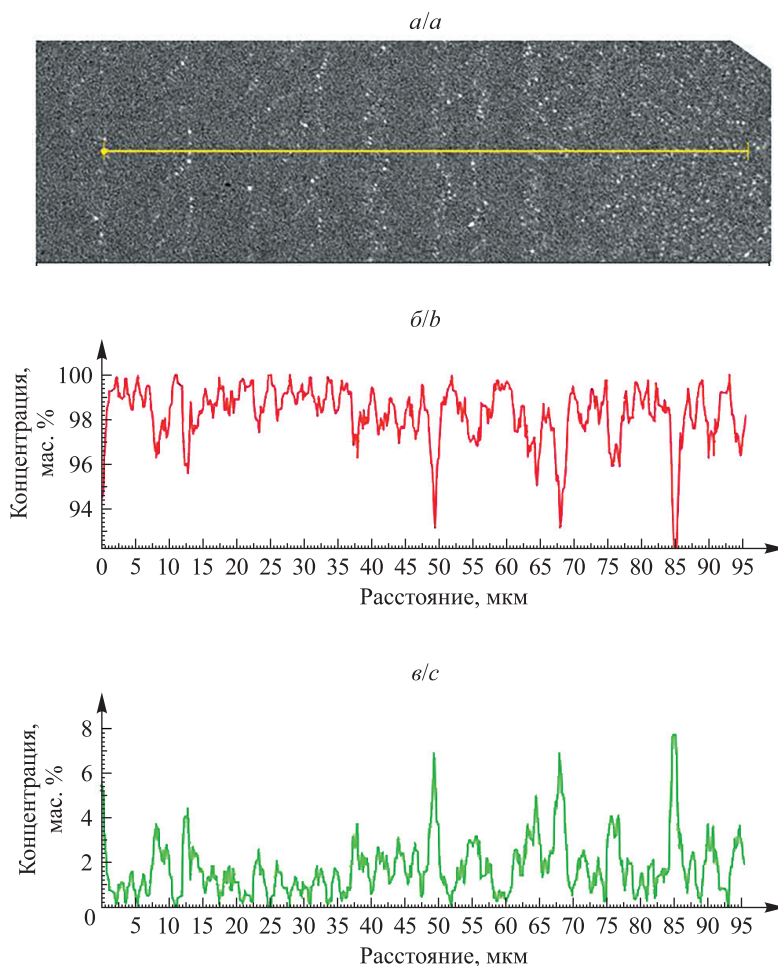


Рис. 3. Распределение цинка (б) и висмута (в) вдоль линии перемещения электронного пучка по поверхности поперечного сечения массивного образца сплава Zn – 2 мас. % Bi (а)

Fig. 3. Distributions of zinc (b) and bismuth (c) along the line of movement of the electron beam on the surface of the cross section of a massive sample of Zn – 2 wt. % Bi alloy (a)

Микроструктура поперечного сечения быстрозатвердевшей фольги сплава Zn – 2 мас. % Bi представлена на рис. 4. Серая область соответствует цинку, а белые участки соответствуют частицам висмута, которые находятся в объеме зерен и локализируются на их границах.

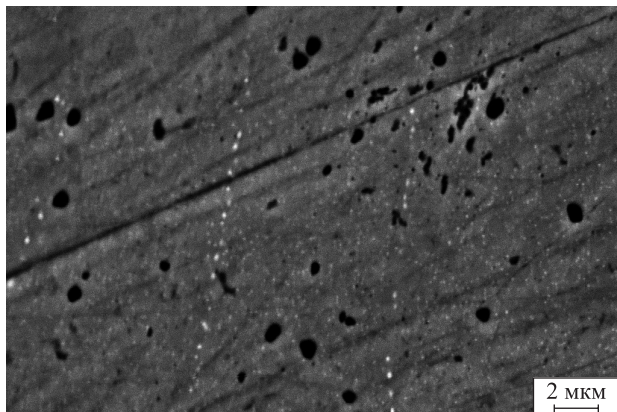


Рис. 4. Микроструктура поперечного сечения быстрозатвердевшей фольги сплава Zn – 2 мас. % Bi

Fig. 4. Microstructure of the cross section of rapidly solidified foil of Zn – 2 wt. % Bi alloy

Распределение хорд случайных секущих на сечениях частиц висмута, находящихся в объеме зерен и локализованных на их границах, по размерным группам для быстрозатвердевшей фольги изучаемого сплава приведено на рис. 5. Средний диаметр частиц висмута, содержащихся в объеме ячеек и на их границах, равен 0,1 и 0,2 мкм соответственно. Концентрация висмута в серой области равна 1,2 мас. %, а в области, содержащей его выделения, она достигает 3,8 мас. %.

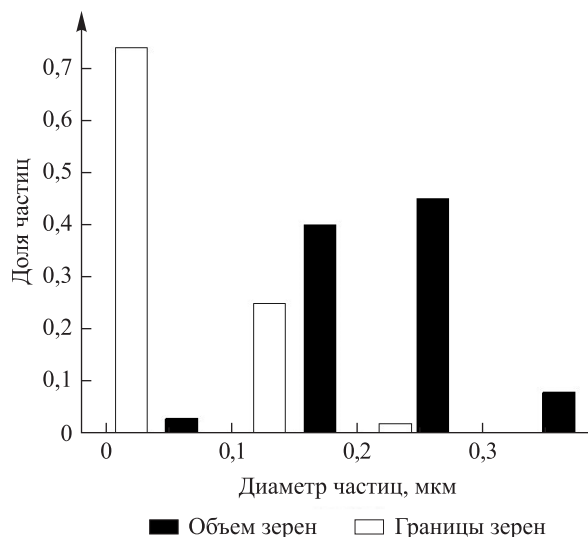


Рис. 5. Распределение хорд случайных секущих на сечениях частиц висмута, находящихся в объеме зерен и локализованных на их границах, по размерным группам для быстрозатвердевшей фольги сплава Zn – 2 мас. % Bi

Fig. 5. Distribution of chords of random secants on sections of bismuth particles located in the volume of grains and localised at their boundaries by size groups for rapidly solidified foil of Zn – 2 wt. % Bi alloy

В результате рентгеноспектрального микроанализа было обнаружено, что черные выделения содержат цинк и кислород. Рентгеноструктурный анализ позволил выявить слабовыраженные дифракционные отражения на дифрактограмме при углах $2\theta = 31,7^\circ$, $2\theta = 33,9^\circ$ и $2\theta = 47,5^\circ$. Расчет показал, что указанным дифракционным отражениям соответствуют плоскости $(10\bar{1}0)$, $(20\bar{2}0)$ и $(0\bar{1}12)$ окиси цинка [7]. На рис. 6 представлено распределение хорд случайных секущих на сечениях выделений окиси цинка по размерным группам для быстрозатвердевшей фольги изучаемого сплава.

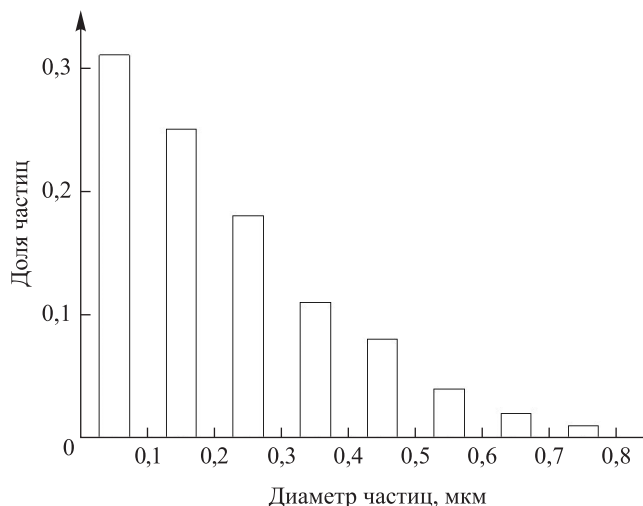


Рис. 6. Распределение хорд случайных секущих на сечениях выделений окиси цинка по размерным группам для быстрозатвердевшей фольги сплава Zn – 2 мас. % Bi

Fig. 6. Distribution of chords of random secants on sections of zinc oxide precipitates by size groups for rapidly solidified foil of Zn – 2 wt. % Bi alloy

Проведено исследование текстуры массивного образца и быстрозатвердевших фольг сплава Zn – 2 мас. % Bi. В табл. 1 представлены значения полюсных плотностей дифракционных отражений цинка в массивном образце, рассчитанные по методу Харриса. Значения полюсных плотностей дифракционных линий $10\bar{1}3$ и $20\bar{2}1$ несущественно отличаются от среднего значения для всех полюсных плотностей, что свидетельствует о формировании в массивном образце слабовыраженной текстуры $\{10\bar{1}3\} + \{20\bar{2}1\}$.

Таблица 1

Полюсные плотности
дифракционных отражений цинка
в массивном образце сплава Zn – 2 мас. % Bi

Table 1

Pole densities
of zinc diffraction reflections
in a massive sample of Zn – 2 wt. % Bi alloy

Дифракционное отражение	Полюсная плотность
0002	1,0
$10\bar{1}0$	0,9
$10\bar{1}1$	1,1
$10\bar{1}2$	0,8
$11\bar{2}0$	0,7
$10\bar{1}3$	1,4
$11\bar{2}2$	0,8
$20\bar{2}1$	1,3

На рис. 7 приведены дифрактограммы быстрозатвердевшей фольги сплава Zn – 2 мас. % Bi для слоев, которые прилегают к поверхности, контактирующей с кристаллизатором (поверхность A), и поверхности, противоположной ей (поверхность B). Рентгеновское излучение падало на поверхности A и B. Известно, что в слое фольги чистого цинка, прилегающем к поверхности A, наблюдаются отражения только от плоскости (0002), т. е. формируется четко выраженная текстура (0002).

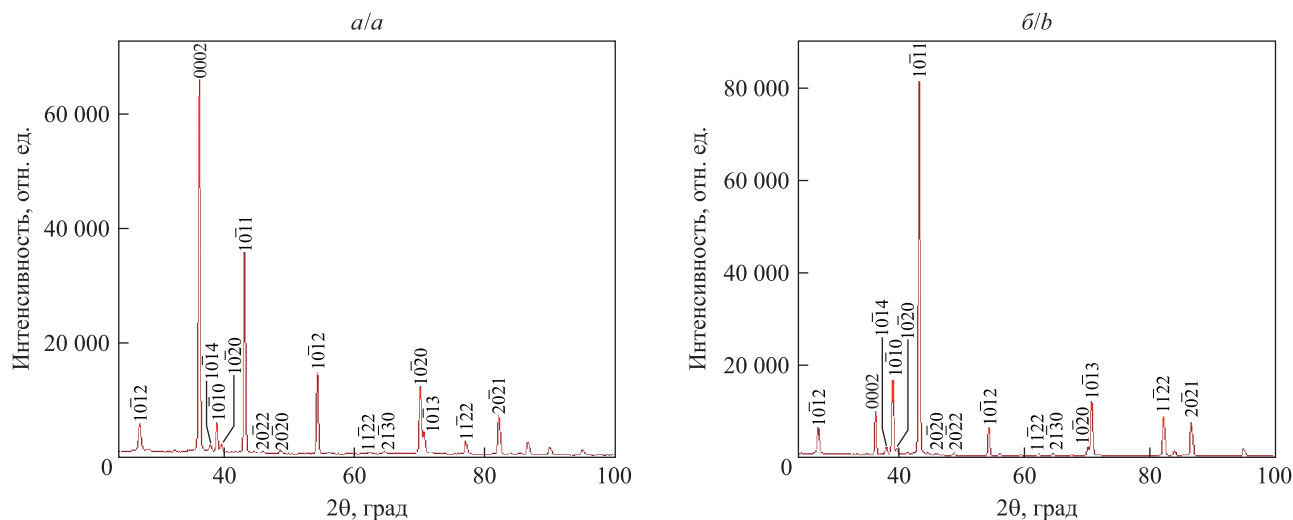


Рис. 7. Дифрактограммы быстрозатвердевшей фольги сплава Zn – 2 мас. % Bi для слоев, прилегающих к поверхности *A* (а) и поверхности *B* (б)

Fig. 7. Diffraction patterns of rapidly solidified foil of Zn – 2 wt. % Bi alloy for layers adjacent to surface *A* (a) and surface *B* (b)

В табл. 2 приведены значения полюсных плотностей дифракционных отражений цинка и висмута в быстрозатвердевшей фольге, рассчитанные по методу Харриса. Рентгеновское излучение падало на поверхности *A* и *B*. Значение полюсной плотности дифракционного отражения цинка 0002 в фольгах сплава Zn – 2 мас. % Bi является наибольшим, что свидетельствует о формировании текстуры (0002) в приповерхностных слоях фольги, прилегающих к поверхности *A*. Из всех кристаллографических плоскостей наименьшей поверхностной энергией обладает плоскость (0001), что способствует формированию текстуры (0002) цинка в сплавах на основе цинка. В слое фольги, расположенном около поверхности *B*, легирование цинка висмутом приводит к существенному уменьшению полюсной плотности дифракционного отражения (0002), что может быть вызвано изменением ориентации зерен цинка и измельчением его зеренной структуры при перемещении фронта кристаллизации. Вместе с тем наблюдается увеличение полюсных плотностей дифракционных отражений $10\bar{1}1$ и $11\bar{2}2$, что свидетельствует о формировании их слабовыраженной текстуры ($10\bar{1}1$) + ($11\bar{2}2$).

Ослабление текстуры (0002) цинка в быстрозатвердевшей фольге исследуемого сплава по мере перемещения фронта кристаллизации обусловлено измельчением зеренной структуры, что вызывает изменение ориентации зерен и подтверждается другими исследованиями [7].

Таблица 2

Полюсные плотности дифракционных отражений цинка и висмута в быстрозатвердевших фольгах сплава Zn – 2 мас. % Bi

Table 2

Pole densities of zinc and bismuth diffraction reflections in rapidly solidified foils of Zn – 2 wt. % Bi alloy

Дифракционное отражение	Полюсная плотность	
	Поверхность <i>A</i>	Поверхность <i>B</i>
<i>Цинк</i>		
0002	2,3	0,4
$10\bar{1}0$	1,2	0,6
$10\bar{1}1$	0,6	1,4
$10\bar{1}2$	1,1	0,6
$11\bar{2}0$	0,8	0,8
$10\bar{1}3$	1,0	0,5
$11\bar{2}2$	0,5	1,3
$20\bar{2}0$	0,5	0,4

Окончание табл. 2
Ending of the table 2

Дифракционное отражение	Полюсная плотность	
	Поверхность <i>A</i>	Поверхность <i>B</i>
<i>Висмут</i>		
$10\bar{1}2$	3,1	1,8
$10\bar{1}4$	0,4	1,4
$11\bar{2}0$	2,1	1,6
$10\bar{1}5$	0,6	0,6
$20\bar{2}0$	0,2	1,3
$20\bar{2}2$	0,6	0,6
$21\bar{3}0$	0,6	0,5
0009	0,2	0,2

В слоях быстрозатвердевшей фольги сплава Zn – 2 мас. % Bi, прилегающих к поверхностям *A* и *B*, наблюдаются текстуры висмута ($10\bar{1}2$) + ($11\bar{2}0$) и ($11\bar{2}0$) + ($10\bar{1}4$) + ($11\bar{2}0$) соответственно. Формирование компоненты текстуры ($10\bar{1}2$) в висмуте обусловлено ориентацией ковалентных связей относительно теплового потока.

Отличие структуры быстрозатвердевшей фольги от структуры массивного образца исследуемого сплава свидетельствует о различии значений их микротвердости. Отношение значения микротвердости быстрозатвердевшей фольги (402 МПа) к значению микротвердости массивного образца (309 МПа) равняется примерно 1,3. В ходе изохронного отжига быстрозатвердевшей фольги были выявлены два этапа изменения микротвердости в интервале температур 50–100 и 230–280 °C (рис. 8).

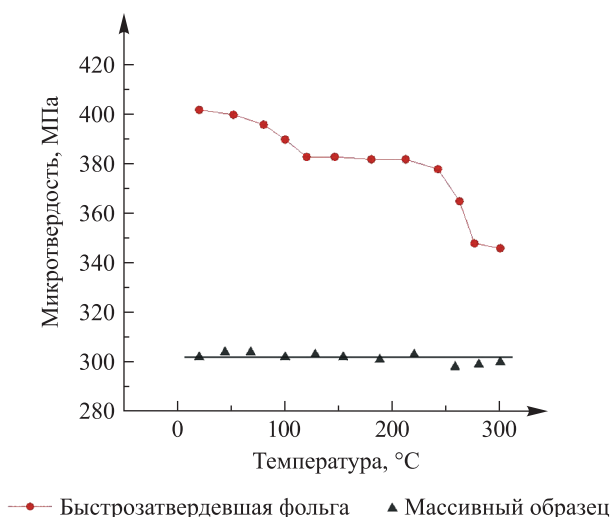


Рис. 8. Изменение микротвердости быстрозатвердевшей фольги сплава Zn – 2 мас. % Bi при изохронном отжиге

Fig. 8. Change in microhardness of rapidly solidified foil of Zn – 2 wt. % Bi alloy during isochronous annealing

Отношение значения комнатной температуры (293 K) к значению температуры плавления цинка (693 K) составляет 0,423. В связи с этим уже при комнатной температуре проявляются диффузионные процессы. Например, нагрев быстрозатвердевших фольг цинка и его сплавов с алюминием, индием, кадмием, магнием и другими элементами выше температуры 50 °C приводит к изменению микротвердости, вызванному распадом пересыщенных твердых растворов на основе цинка и последующей коалесценцией дисперсных частиц висмута фольги сплава Zn – 2 мас. % Bi. Наблюдается укрупнение частиц висмута, а также в сплаве возникают области с пониженной концентрацией висмута. По этой причине изменение микротвердости быстрозатвердевших фольг сплава Zn – 2 мас. % Bi на первом этапе обусловлено распадом твердого раствора Zn – Bi. Изменение параметра кристаллической решетки цинка

вдоль гексагональной оси определялось по смещению дифракционной линии (0004), которое составило $6 \cdot 10^{-4}$ нм. Относительное изменение параметра равняется $1,2 \cdot 10^{-3}$.

В исследуемой системе имеет место эвтектическое превращение при температуре 255 °С, находящейся в интервале температур второго этапа изменения микротвердости при изохронном отжиге. На данном этапе нагрев, плавление, затвердевание и охлаждение второй фазы происходят значительно медленнее, чем при изготовлении фольг, что обуславливает формирование улучшенной структуры и уменьшение микротвердости.

Заключение

Кристаллизация сплава Zn – 2 мас. % Bi со средней скоростью охлаждения 10 К/с вызывает образование двухкамерных, прямоугольных и гексагональных ячеек в массивных образцах в отличие от кристаллизации этого сплава со скоростью охлаждения 10^5 – 10^6 К/с, используемой при изготовлении быстрозатвердевших фольг. Средний размер зерен массивных образцов на порядок превосходит средний размер зерен быстрозатвердевших фольг. В массивных образцах формируется слабовыраженная текстура цинка (10 $\bar{1}$ 3) + (20 $\bar{2}$ 1), в быстрозатвердевших фольгах формируются текстуры цинка (0002) + (10 $\bar{1}$ 0) и (10 $\bar{1}$ 1) + (1 $\bar{1}$ 22) (в слое, прилегающем к поверхности кристаллизатора, и слое, противоположном поверхности фольги, соответственно). При изохронном отжиге быстрозатвердевших фольг сплава Zn – 2 мас. % Bi происходит уменьшение микротвердости в интервале температур 50–120 °С вследствие распада пересыщенного твердого раствора висмута в цинке и коалесценции дисперсных выделений висмута в интервале температур 50–120 °С. Изменение микротвердости в интервале температур 240–280 °С обусловлено протеканием эвтектического превращения.

Библиографические ссылки

1. Кечин ВА, Люблинский ЕЯ. *Цинковые сплавы*. Москва: Металлургия; 1986. 247 с.
2. Авраамов ЮС, Шляпин АД. *Сплавы на основе систем с ограниченной растворимостью в жидком состоянии: теория, технология, структура, свойства*. Москва: Интерконтакт наука; 2002. 371 с.
3. Козин ЛФ, Волков СВ, Гончаренко СГ, Ткач СВ, Данильцев БИ. Кинетика и механизм коррозионного растрескивания алюминия. *Украинский химический журнал*. 2009;75(11):3–11.
4. Shepelevich VG. Structure of rapidly solidified Al – (0.25–2.0) wt. % Bi alloys. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2023; 14(3):720–723. DOI: 10.1134/S2075113323030383.
5. Шепелевич ВГ. Получение водорода при взаимодействии быстрозатвердевших фольг сплава из алюминиевого лома и висмута с водой. *Физика и химия обработки материалов*. 2024;3:49–55. DOI: 10.30791/0015-3214-2024-3-49-55.
6. Du Y, Feng Y, Li R, Peng Z, Yao X, Duan S. Zink – bismuth binary alloy enabling high-performance aqueous zink ion batteries. *Small*. 2024;20(17):2307848. DOI: 10.1002/sml.202307848.
7. Вассерман Г, Гревен И. *Текстуры металлических материалов*. Агароник ВЯ, переводчик. Москва: Металлургия; 1969. 654 с.

Получена 10.09.2025 / исправлена 09.12.2025 / принята 15.12.2025.
Received 10.09.2025 / revised 09.12.2025 / accepted 15.12.2025.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК НИТРИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ПАССИВИРУЮЩИХ СЛОЕВ В ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ GaN-ТРАНЗИСТОРАХ

С. А. ДЕМИДОВИЧ¹⁾, А. Д. ЮНИК¹⁾, С. В. КОЗОДОЕВ¹⁾,
Н. С. КОВАЛЬЧУК¹⁾, А. Г. ДЕМИДОВИЧ²⁾

¹⁾«Интеграл» – управляющая компания холдинга «Интеграл»,
ул. Казинца, 121а, 220108, г. Минск, Беларусь

²⁾Научно-технический центр «ЛЭМТ» БелОМО,
ул. Макаенка, 23, к. 1, 220114, г. Минск, Беларусь

Аннотация. Разработка высоконадежных пассивирующих покрытий, подавляющих поверхностные токи утечки, является ключевой задачей современных транзисторов на основе нитрида галлия (GaN). Описывается всестороннее исследование свойств пленок нитрида кремния (SiN_x), синтезированных методом индуктивно связанного плазмохимического осаждения из газовой фазы (ICP-CVD) в уникальном режиме повышенного давления. Показывается, что варьирование ключевых параметров процесса осаждения позволяет эффективно управлять функциональными характеристиками пленок, такими как показатель преломления, уровень остаточных механических напряжений и диэлектрическая прочность. Наиболее значимым результатом является достижение рекордно высокого пробивного напряжения (>900 В) в пленках, осажденных в оптимальном режиме и характеризующихся минимальными внутренними напряжениями, что критически важно для предотвращения деформации пластины и деградации элементов. Полученные данные открывают возможность целенаправленного синтеза диэлектрических пленок SiN_x для интеграции в качестве высокоэффективных пассивирующих и защитных слоев в GaN-приборах, внося существенный вклад в повышение их надежности.

Ключевые слова: нитрид кремния; GaN-транзистор; диэлектрическая прочность; ICP-CVD.

Благодарность. Исследование выполнено в рамках научно-исследовательской работы «Разработка технологических способов формирования контактно-барьерных структур силовых транзисторов на основе нитрида галлия для улучшения их энергоэффективности» (государственная программа научных исследований «Фотоника и микроэлектроника» на 2026–2030 гг., подпрограмма 5.3 «Микроэлектроника. Перспективные материалы, технологии» (грант Президента Республики Беларусь)).

Образец цитирования:

Демидович СА, Юник АД, Козодоев СВ, Ковальчук НС, Демидович АГ. Получение пленок нитрида кремния для формирования диэлектрических и пассивирующих слоев в высоковольтных GaN-транзисторах. Журнал Белорусского государственного университета. Физика. 2026;1:44–52. EDN: YKNAJL

For citation:

Demidovich SA, Yunik AD, Kozodoev SV, Kovalchuk NS, Demidovich AG. Fabrication of silicon nitride films for forming dielectric and passivating layers in high-voltage GaN transistors. Journal of the Belarusian State University. Physics. 2026;1:44–52. Russian. EDN: YKNAJL

Авторы:

Сергей Александрович Демидович – ведущий инженер отраслевой лаборатории новых технологий и материалов.

Андрей Дмитриевич Юник – ведущий инженер отраслевой лаборатории новых технологий и материалов.

Сергей Владимирович Козодоев – ведущий инженер отраслевой лаборатории новых технологий и материалов.

Наталья Станиславовна Ковальчук – кандидат технических наук, доцент; заместитель генерального директора, главный инженер.

Александра Георгиевна Демидович – начальник отдела управления качеством.

Authors:

Sergey A. Demidovich, leading engineer at the branch laboratory of new technologies and materials.

sdemidovich@integral.by

<https://orcid.org/0009-0006-8791-9272>

Andrey D. Yunik, leading engineer at the branch laboratory of new technologies and materials.

ayunik@integral.by

Sergey V. Kozodoev, leading engineer at the branch laboratory of new technologies and materials.

skozodoev@integral.by

Natalya S. Kovalchuk, PhD (engineering), docent; deputy general director and chief engineer.

nkovalchuk@integral.by

Alexandra G. Demidovich, head of the department of quality management.

selina29@yandex.ru

FABRICATION OF SILICON NITRIDE FILMS FOR FORMING DIELECTRIC AND PASSIVATING LAYERS IN HIGH-VOLTAGE GaN TRANSISTORS

S. A. DEMIDOVICH^a, A. D. YUNIK^a, S. V. KOZODOEV^a,
N. S. KOVALCHUK^a, A. G. DEMIDOVICH^b

^a«Integral» – Holding Management Company, 121a Kazinka Street, Minsk 220108, Belarus

^bScientific and Technical Centre «LEMT» of the BelOMO,
23 Makajonka Street, 1 building, Minsk 220114, Belarus

Corresponding author: S. A. Demidovich (sdemidovich@integral.by)

Abstract. The development of highly reliable passivation coatings that suppress surface leakage currents is a key challenge for modern gallium nitride (GaN) transistors. A comprehensive study of silicon nitride (SiN_x) films synthesised by inductively coupled plasma chemical vapour deposition (ICP-CVD) using a unique elevated pressure regime is described. It is shown that varying the key deposition process parameters makes it possible to effectively control the functional characteristics of the films, such as the refractive index, residual mechanical stress level and dielectric strength. The most significant result is the achievement of a record-high breakdown voltage (>900 V) in films deposited under the optimal regime and characterised by minimal internal stress, critically important for preventing wafer deformation and element degradation. The obtained data demonstrate the possibility of the targeted synthesis of SiN_x dielectric films for integration as highly effective passivating and protective layers in GaN devices, making a significant contribution to enhancing their reliability.

Keywords: silicon nitride; GaN transistor; dielectric strength; ICP-CVD.

Acknowledgements. The study was carried out within the framework of the research work «Development of technological methods for forming contact-barrier structures of power transistors based on gallium nitride to improve their energy efficiency» (state programme of scientific research «Photonics and microelectronics» for 2026–2030, subprogramme 5.3 «Microelectronics. Advanced materials, technologies» (President's of the Republic of Belarus grant)).

Введение

Транзисторы с высокой подвижностью электронов (*high electron mobility transistors*, HEMT) на основе нитрида галлия (GaN) привлекают значительное внимание исследователей в области силовой электроники благодаря таким преимуществам, как высокое пробивное напряжение (V_{br}), низкое сопротивление в открытом состоянии и высокая скорость переключения [1; 2]. За последние два десятилетия их коммерческое внедрение, особенно для высоковольтных приложений и микроэлектромеханических систем, существенно возросло. Данной тенденции способствовало появление большого диаметра пластин, разработанных с помощью технологии GaN-on-Si и совместимых с обработкой в экономичных технологических линиях комплементарных структур металл – оксид – полупроводник [3; 4].

Хотя методы компенсации напряжений при эпитаксиальном росте позволяют получать пластины по технологии GaN-on-Si с приемлемо малым начальным прогибом (несмотря на значительную решеточную и тепловую несовместимость GaN и Si), проблема чрезмерной деформации пластин (*wafer bow*) становится критичной на последующих этапах изготовления силовых приборов. Причина заключается в необходимости нанесения множества толстых диэлектрических, пассивирующих и проводящих металлических слоев. Эта деформация вызывает трудности при фотолитографии, а возникающие остаточные механические напряжения (σ) могут приводить к деградации рабочих характеристик приборов, появлению дефектов и трещин на пластине, что в итоге снижает качество эпитаксиальных структур (*epi-wafer*) и выход годных приборов. Как показано в публикации [5], толстые пассивирующие слои, необходимые для обеспечения высокого рабочего напряжения, являются основным источником остаточных механических напряжений и деформаций.

Для изоляции и пассивации HEMT на основе AlGaN/GaN было продемонстрировано применение различных диэлектриков, например SiO₂ [6; 7], SiN_x [8; 9], SiON [10; 11], Al₂O₃ [12] и др. Эти материалы осаждались такими методами, как плазмохимическое осаждение из паровой фазы (*plasma enhanced chemical vapour deposition*, PECVD), химическое осаждение из паровой фазы при низком давлении (*low pressure chemical vapour deposition*, LPCVD), металлоорганическое химическое осаждение из паровой фазы (*metal-organic chemical vapour deposition*, MOCVD) *in situ* [13; 14].

Настоящая работа посвящена экспериментальному изучению механических и оптических свойств пассивирующих пленок нитрида кремния (SiN_x), формируемых методом индуктивно связанного

плазмохимического осаждения из газовой фазы (*inductively coupled plasma chemical vapour deposition*, ICP-CVD) при повышенном давлении. Основная цель исследования – разработка технологии получения пленок SiN_x с высокой диэлектрической прочностью, предназначенных для эффективной пассивации высоковольтных GaN-транзисторов.

Материалы и методы исследования

Осаждение проводилось на установке STE ICP200D (*SemiTEq*, Россия). Мощность высокочастотного генератора (частота 13,56 МГц), возбуждающего индуктивно связанную плазму, составляла 1000 Вт. Подложка размещалась на расстоянии 70 мм от плазменной зоны. Температура подложки (T) поддерживалась в диапазоне 400–500 °С посредством термостатируемого держателя. Рабочее давление в камере (P) варьировалось в диапазоне 15–20 Па и контролировалось с помощью автоматического дроссельного клапана. В качестве прекурсоров использовались моносилан (SiH_4) и азот (N_2). Соотношение потоков

этих газов ($R = \frac{F(\text{SiH}_4)}{F(\text{N}_2)}$, где F – поток, см³/мин) являлось одним из ключевых варьируемых параметров.

Метод ICP-CVD был выбран ввиду наличия у него преимуществ, ключевых для задач пассивации GaN-приборов. К ним относятся возможность осаждения при повышенных давлениях, способствующая росту плотных пленок с контролируемым составом и низкой концентрацией дефектов; высокая плотность плазмы, обеспечивающая хорошую однородность покрытия на пластинах большого диаметра; относительно низкая ионная энергия, минимизирующая повреждение поверхности подложки по сравнению с методами прямого разряда (например, PECVD) [15].

Для оценки параметров диэлектрика использовались кремниевые подложки КДБ-12 диаметром 100 мм. Толщина пленки и показатель преломления (n) (на длине волны 632,8 нм) измерялись спектральным эллипсометром ЭМ-6022 (ОАО «Планар», Беларусь). Остаточные механические напряжения определялись по кривизне подложки до и после осаждения пленки с помощью хроматического датчика белого света (CWL-сенсора) на основе формулы Стоуни. Датчик калибровался по эталонным подложкам с известной кривизной. Погрешность определения напряжений не превышала 20 МПа. Изображения срезов тестовых образцов исследовались методом растровой электронной микроскопии на микроскопе S-4800 (*Hi-Tachi*, Япония). Морфология поверхности изучалась с помощью атомно-силового микроскопа NTEGRA Prima (*NT-MDT*, Россия).

Элементный состав пленок оценивался косвенно через корреляцию показателя преломления с данными, приведенными в работе [16] для пленок SiN_x . В ней $n \approx 2,00$ соответствует стехиометрическому составу пленки Si_3N_4 . Прямые измерения элементного состава (например, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии) в рамках данной работы не проводились и являются предметом дальнейших исследований.

Для оценки диэлектрической прочности пленок SiN_x были изготовлены тестовые структуры металл – диэлектрик – полупроводник (далее – МДП-структуры) с площадью контактных слоев 1,6 мм² (рис. 1). Электрические характеристики измерялись с помощью анализатора силовых приборов B1505A (*Keysight Technologies*, США).

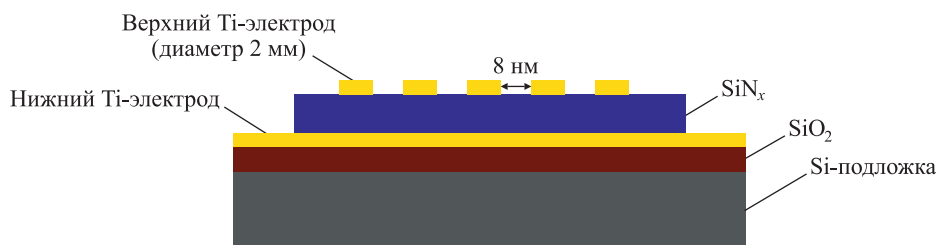


Рис. 1. Тестовая МДП-структура для измерения пробивного напряжения

Fig. 1. Metal – dielectric – semiconductor test structure for breakdown voltage measurement

Результаты и их обсуждение

Предварительные исследования, частично представленные в публикации [17], позволили установить особенности формирования пленок SiN_x методом ICP-CVD при повышенном давлении. На основе оптимизированных режимов было проведено осаждение пленок SiN_x с варьированием соотношения потоков рабочих газов SiH_4/N_2 для трех заданных комбинаций давления и температуры.

Оптические свойства. На рис. 2 представлена зависимость показателя преломления пленок SiN_x от соотношения потоков газов SiH_4/N_2 для трех различных комбинаций давления и температуры. Наблюдается, что значения показателя преломления близки при $R \approx 1,43$ для всех исследованных режимов давления и температуры. Этот факт может быть связан с достижением определенного состава (близкого к стехиометрическому) пленки Si_3N_4 при данном соотношении потоков газов. Однако при дальнейшем увеличении соотношения потоков газов (повышении доли SiH_4 в газовой смеси) наблюдается выраженная зависимость показателя преломления от условий осаждения. При $P = 15,0$ Па, $T = 400$ °С показатель преломления демонстрирует снижение относительно значений, полученных при более высоких давлениях и температурах ($P = 17,5$ Па, $T = 450$ °С и $P = 20,0$ Па, $T = 500$ °С). Такой результат может быть обусловлен несколькими факторами: уменьшением плотности пленки из-за меньшей энергии частиц в плазме, приводящей к менее плотной упаковке структуры; возможным увеличением содержания водорода в пленке, связанным с неполным разложением SiH_4 при пониженной температуре, что снижает среднюю поляризуемость материала (в соответствии с законом Гладстона – Дейла) [18]. Вместе с тем для режимов $P = 17,5$ Па, $T = 450$ °С и $P = 20,0$ Па, $T = 500$ °С показатель преломления демонстрирует схожие значения во всем исследованном диапазоне соотношения потоков газов, что указывает на сходные состав и плотность пленок при более энергетически насыщенных условиях осаждения, несмотря на разницу давлений и температур.

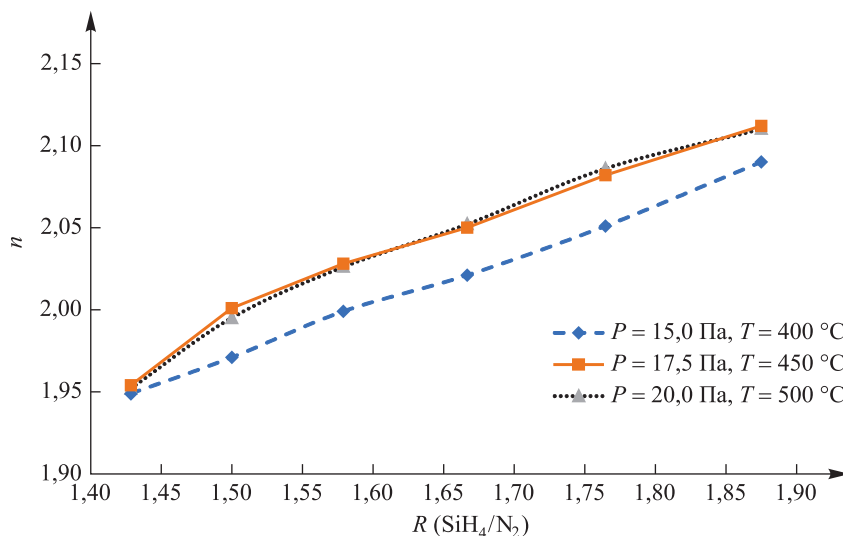


Рис. 2. Зависимость показателя преломления пленок SiN_x от соотношения потоков газов SiH_4/N_2 для трех комбинаций давления и температуры

Fig. 2. Dependence of the refractive index of SiN_x films on the gas flow ratio SiH_4/N_2 for three combinations of pressure and temperature

Остаточные механические напряжения. На рис. 3 представлена зависимость остаточных механических напряжений в пленках SiN_x от соотношения потоков газов SiH_4/N_2 для трех комбинаций давления и температуры. При $R \approx 1,43$ остаточные механические напряжения для всех режимов являются растягивающими (положительными) и составляют около 100 МПа. Такое значение остаточных механических напряжений типично для стехиометрического или близкого к нему состава пленки SiN_x . Оно часто связывается с различиями в коэффициентах термического расширения пленки и подложки при охлаждении после осаждения. При увеличении соотношения потоков газов (повышении доли кремния в газовой фазе) остаточные механические напряжения во всех случаях становятся сжимающими (отрицательными). Этот переход (и, соответственно, увеличение содержания кремния в пленке) является хорошо известным и объясняется формированием субстехиометрического SiN_x , где $x < \frac{4}{3}$ [19]. Пленки такого SiN_x

имеют тенденцию к образованию более плотной, сжатой структуры из-за внедрения избыточных атомов кремния в решетку или изменения характера межатомных связей. Видно, что интенсивность сжимающих остаточных механических напряжений существенно зависит от давления осаждения. Значения $|\sigma|$ в области сжимающих остаточных механических напряжений при $P = 20,0$ Па существенно ниже, чем при $P = 15,0$ Па и $P = 17,5$ Па. Разница составляет более 150 МПа при $R = 1,88$ (см. рис. 3). Снижение абсолютного значения сжимающих остаточных механических напряжений при самом высоком давлении

($P = 20,0$ Па) может быть следствием увеличения плотности ионной бомбардировки, способствующей релаксации напряжений за счет перестройки структуры; изменения микроструктуры пленки (например, уменьшения размера зерен или увеличения аморфности); возможного небольшого снижения содержания кремния в пленке при том же соотношении потоков газов из-за особенностей плазмохимии при повышенном давлении [20]. Остаточные механические напряжения при $P = 15,0$ Па и $P = 17,5$ Па имеют схожие значения в диапазоне $R = 1,43$ – $1,67$, однако они начинают заметно различаться в области наибольшего содержания кремния ($R = 1,76$ – $1,88$), где влияние температуры осаждения ($T = 400$ °С против $T = 450$ °С) на кинетику поверхностных процессов и подвижность атомов при формировании пленки становится более выраженным.

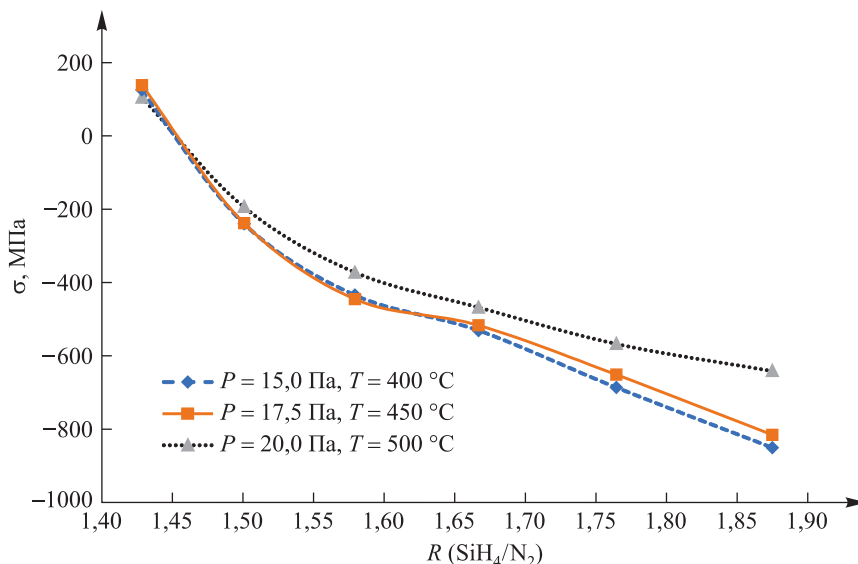


Рис. 3. Зависимость остаточных механических напряжений в пленках SiN_x от соотношения потоков газов SiH_4/N_2 для трех комбинаций давления и температуры

Fig. 3. Dependence of residual mechanical stress in SiN_x films on the gas flow ratio SiH_4/N_2 for three combinations of pressure and temperature

Электрические свойства. Для оценки диэлектрической прочности пленок SiN_x были изготовлены и исследованы МДП-структуры с пленкой SiN_x толщиной около 1500 нм (рис. 4), осажденные при выбранных давлениях и соотношениях потоков газов SiH_4/N_2 .

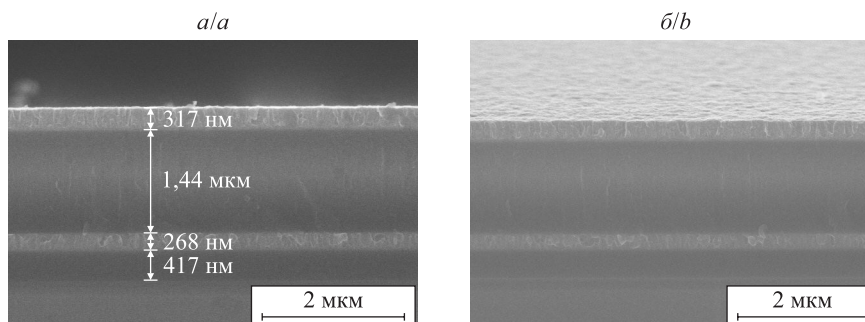


Рис. 4. Изображение среза тестовой МДП-структуры, исследованной методом растровой электронной микроскопии под разными углами (а, б)

Fig. 4. Cross-section images of a test MIS structure examined by scanning electron microscopy at different angles (a, b)

Среднее значение пробивного напряжения и стандартное отклонение рассчитывались по результатам измерений не менее чем в восьми точках на каждой структуре, за исключением выбросов. Для каждого из трех давлений осаждения был выбран свой диапазон соотношений потоков газов, чтобы охватить выявленную при анализе рис. 3 область перехода растягивающих остаточных механических напряжений в сжимающие. Это позволило исследовать влияние типа и величины остаточных механических напряжений на диэлектрическую прочность (см. таблицу).

Значения пробивного напряжения для пленок SiN_x, измеренные на МДП-структурах
Breakdown voltage values for SiN_x films measured on metal – dielectric – semiconductor structures

Р, Па	R (SiN _x /N ₂)	V _{br} , В															Статистические показатели		
		Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5	Образец 6	Образец 7	Образец 8	Образец 9	Образец 10	Образец 11	Образец 12	Образец 13	Образец 14	Образец 15	min	max	AVG
15,0	1,88	610	615	620	610	610	530	630	620	—	—	—	—	—	—	—	610	620	614
	1,76	710	720	720	710	740	500	730	740	—	—	—	—	—	—	—	710	740	722
	1,67	780	790	590	720	690	810	610	780	560	720	640	560	830	620	770	590	790	701
	1,58	730	640	920	660	890	530	580	520	670	810	920	480	330	950	550	520	920	682
	1,50	710	690	580	490	530	720	740	480	530	790	770	270	420	560	430	430	740	587
17,5	1,76	620	620	630	560	630	640	650	660	640	—	—	—	—	—	—	620	650	633
	1,67	150	700	680	650	670	720	700	660	680	670	—	—	—	—	—	650	700	676
	1,58	740	350	820	760	770	490	620	840	570	780	590	720	780	800	640	570	800	706
	1,50	450	470	540	520	940	900	940	750	810	550	750	500	520	820	320	470	900	648
	1,43	810	760	810	805	570	810	695	745	825	690	—	—	—	—	—	690	810	766
20,0	1,67	590	600	580	580	570	610	600	590	590	480	—	—	—	—	—	570	600	588
	1,58	690	700	710	710	450	740	720	700	560	630	—	—	—	—	—	560	720	678
	1,50	710	770	670	710	740	820	820	810	490	810	—	—	—	—	—	670	820	755
	1,47	1040	1020	1000	640	860	810	550	1020	980	—	—	—	—	—	—	640	1020	904
	1,43	460	780	800	970	490	710	810	320	720	660	—	—	—	—	—	460	810	679

Примечания: 1. Используемые обозначения: min – минимальное значение пробивного напряжения; max – максимальное значение пробивного напряжения; AVG – среднее значение пробивного напряжения. 2. Зеленым цветом выделены максимальные значения выбросов, красным цветом – минимальные значения выбросов.

Для наглядного сравнения на рис. 5 представлена зависимость пробивного напряжения от соотношения потоков газов для различных давлений осаждения. Наибольшее среднее значение пробивного напряжения ($V_{br} = 904$ В) было достигнуто для пленки, осажденной при $P = 20,0$ Па и $R = 1,47$. Важно отметить, что именно этим условиям осаждения соответствуют остаточные механические напряжения, близкие к нулю (см. рис. 3). Это наблюдение согласуется с общепринятой точкой зрения, согласно которой минимальные внутренние напряжения способствуют повышению диэлектрической прочности тонких пленок [21]. Наличие значительных растягивающих или сжимающих остаточных механических напряжений может приводить к образованию микротрещин, дефектов упаковки или локальных областей повышенной проводимости, которые выступают в качестве центров пробоя при приложении высокого электрического поля. Таким образом, комбинация $P = 20,0$ Па и $R = 1,47$ обеспечивает формирование пленки SiN_x с оптимальным балансом состава, плотности и минимальных внутренних напряжений, что и обуславливает ее максимальную электрическую прочность.

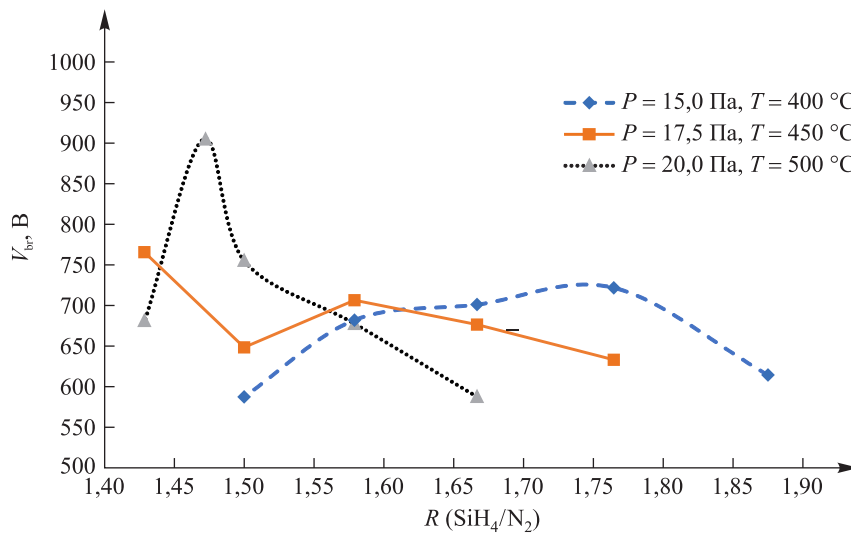


Рис. 5. Зависимость пробивного напряжения для пленок SiN_x от соотношения потоков газов SiH_4/N_2 для трех комбинаций давления и температуры

Fig. 5. Dependence of breakdown voltage for SiN_x films on the gas flow ratio SiH_4/N_2 for three combinations of pressure and temperature

Морфология поверхности диэлектрической пленки SiN_x , нанесенной на кремниевую подложку, была исследована методом атомно-силовой микроскопии. На рис. 6 видно, что на поверхности пленки отсутствуют какие-либо заметные неровности. Средняя шероховатость поверхности на площади 10×10 мкм² составила 0,26 нм при толщине пленки 100 нм, что является довольно хорошим результатом.

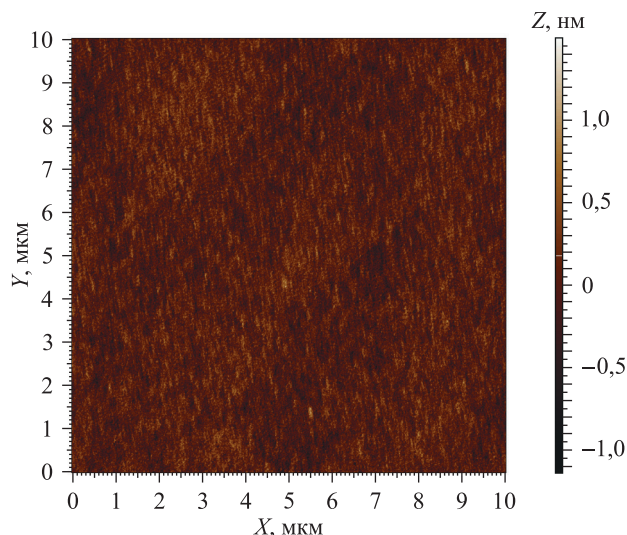


Рис. 6. Снимок поверхности пленки SiN_x , полученный с помощью атомно-силовой микроскопии

Fig. 6. Image of the SiN_x film surface obtained using atomic force microscopy

Следует учитывать, что при получении пробивного напряжения были использованы тестовые образцы с площадью верхнего электрода около $3,14 \text{ мм}^2$. На рабочих структурах данная площадь на несколько порядков ниже. Следовательно, она будет иметь значительно более высокую диэлектрическую прочность при других равных условиях (толщина диэлектрика, его состав, технология изготовления). Причина этого различия состоит не в самом механизме пробоя, а в статистической природе дефектов в диэлектрике. Чем больше площадь электрода, тем выше вероятность того, что под ним окажется критический дефект, который приведет к пробоем при относительно низком напряжении. Это явление описывается статистикой Вейбулла [22]. Полученный режим осаждения ($P = 20,0 \text{ Па}$, $R = 1,47$) был опробован при изготовлении нормально открытого (*d-mod*) НЕМТ. При суммарной толщине межслойного диэлектрика 750 нм на некоторых транзисторах пробой наступал примерно при 920 В (данное значение соответствует напряженности электрического поля $>12 \text{ МВ/см}$). Полученное значение пробивного напряжения является конкурентоспособным результатом. Например, в работе [5] для пленок SiN_x , полученных методом PECVD, сообщается о пробивной напряженности $>8 \text{ МВ/см}$. Авторы исследования [13] для пленок, осажденных методом LPCVD, достигли значений пробивной напряженности около $7\text{--}8 \text{ МВ/см}$.

Таким образом, разработанный режим ICP-CVD позволяет получать пленки с высокой диэлектрической прочностью, сопоставимой с лучшими мировыми результатами, и минимальными остаточными механическими напряжениями.

Заключение

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы.

1. Показатель преломления пленок SiN_x сходится примерно к $2,00$ при соотношении потоков газов SiH_4/N_2 , равном $1,43$, независимо от давления и температуры, что соответствует стехиометрическому составу пленки Si_3N_4 . Отклонение от этого значения соотношения потоков газов приводит к зависимости оптических свойств от режимов осаждения.
2. Остаточные механические напряжения трансформируются из растягивающих ($\sigma \approx 100 \text{ МПа}$ при $R \approx 1,43$) в сжимающие при увеличении соотношения потоков газов. Минимальные абсолютные значения остаточных механических напряжений достигнуты при $P = 20,0 \text{ Па}$ благодаря релаксации микронапряжений в условиях интенсивной ионной бомбардировки.
3. Максимальная диэлектрическая прочность ($V_{br} = 904 \text{ В}$) зафиксирована для пленок, осажденных при $P = 20,0 \text{ Па}$ и $R = 1,47$. Этот режим обеспечивает близкие к нулю остаточные механические напряжения, минимизирующие дефектность и риск пробоя.
4. Подбор параметров синтеза методом ICP-CVD ($P = 20,0 \text{ Па}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $R = 1,47$) позволяет получать пассивирующие слои SiN_x , сочетающие высокую электрическую прочность с минимальным вкладом в деформацию пластин, что критично для повышения выхода годных высоковольтных GaN-транзисторов.

Библиографические ссылки

1. Zhang X, Wei X, Zhang P, Zhang H, Zhang L, Deng X, et al. Low threshold voltage shift in AlGaIn/GaN MIS-HEMTs on Si substrate using SiN_x/SiON as composite gate dielectric. *Electronics*. 2022;11(6):895. DOI: 10.3390/electronics11060895.
2. Fu H, Fu K, Yang C, Liu H, Hatch KA, Peri P, et al. Selective area regrowth and doping for vertical gallium nitride power devices: materials challenges and recent progress. *Materials Today*. 2021;49:296–323. DOI: 10.1016/j.mattod.2021.04.011.
3. Amano H, Baines Y, Beam E, Borga M, Bouchet T, Chalker PR, et al. The 2018 GaN power electronics roadmap. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2018;51(16):163001. DOI: 10.1088/1361-6463/aaaf9d.
4. Chen KJ, Häberlen O, Lidow A, Tsai CL, Ueda T, Uenoto Y, et al. GaN-on-Si power technology: devices and applications. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 2017;64(3):779–795. DOI: 10.1109/TED.2017.2657579.
5. Moser M, Pradhan M, Alomari M, Heuken M, Schmitt Th, Kallfass I, et al. PECVD SiN_x passivation with more than 8 MV/cm breakdown strength for GaN-on-Si wafer stress management. *Power Electronic Devices and Components*. 2023;4:100032. DOI: 10.1016/j.pedc.2022.100032.
6. Arulkumaran S, Egawa T, Ishikawa H, Jimbo T, Sano Y. Surface passivation effects on AlGaIn/GaN high-electron-mobility transistors with SiO_2 , Si_3N_4 , and silicon oxynitride. *Applied Physics Letters*. 2004;84(4):613–615. DOI: 10.1063/1.1642276.
7. Oh S, Jang H-S, Choi C-J, Cho J. Effects of surface passivation dielectrics on carrier transport in AlGaIn/GaN heterostructure field-effect transistors. *AIP Advances*. 2018;8(4):045116. DOI: 10.1063/1.5027634.
8. Chevtchenko SA, Reshchikov MA, Fan Q, Ni X, Moon YT, Baski AA, et al. Study of SiN_x and SiO_2 passivation of GaN surfaces. *Journal of Applied Physics*. 2007;101(11):113709. DOI: 10.1063/1.2740324.
9. Zhang Z, Li W, Fu K, Yu G, Zhang X, Zhao Y. AlGaIn/GaN MIS-HEMTs of very-low V_{th} hysteresis and current collapse with *in situ* pre-deposition plasma nitridation and LPCVD- Si_3N_4 gate insulator. *IEEE Electron Device Letters*. 2017;38(2):236–239. DOI: 10.1109/LED.2016.2636136.
10. Sun Z, Huang H, Wang R, Sun N, Tao P, Ren Y, et al. Improving performances of enhancement-mode AlGaIn/GaN MIS-HEMTs on 6-inch Si substrate utilizing $\text{SiON}/\text{Al}_2\text{O}_3$ stack dielectrics. *IEEE Electron Device Letters*. 2020;41(1):135–138. DOI: 10.1109/LED.2019.2957376.

11. Kim H-S, Han S-W, Jang W-H, Cho C-H, Seo K-S, Oh J, et al. Normally-off GaN-on-Si MISFET using PECVD SiON gate dielectric. *IEEE Electron Device Letters*. 2017;38(8):1090–1093. DOI: 10.1109/LED.2017.2720719.
12. Dutta G, DasGupta N, DasGupta A. Effect of sputtered- Al_2O_3 layer thickness on the threshold voltage of III-nitride MIS-HEMTs. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 2016;63(4):1450–1458. DOI: 10.1109/TED.2016.2529428.
13. Zhang Z, Yu G, Zhang X, Deng X, Li S, Fan Y, et al. Studies on high-voltage GaN-on-Si MIS-HEMTs using LPCVD Si_3N_4 as gate dielectric and passivation layer. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 2016;63(2):731–738. DOI: 10.1109/TED.2015.2510445.
14. Rzin M, Guillet B, Mechin L, Gamarra P, Lacam C, Medjdoub F, et al. Impact of the *in situ* SiN thickness on low-frequency noise in MOVPE InAlGa/GaN HEMTs. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 2019;66(12):5080–5083. DOI: 10.1109/TED.2019.2945296.
15. Frischmuth T, Schneider M, Maurer D, Grille Th, Schmid U. Inductively-coupled plasma-enhanced chemical vapour deposition of hydrogenated amorphous silicon carbide thin films for MEMS. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2016;247:647–655. DOI: 10.1016/j.sna.2016.05.042.
16. Li C, Li M, Shi J, Huang H, Li Z. Evaluation and characterization of high-uniformity SiN_x thin film with controllable refractive index by home-made cat-CVD based on orthogonal experiments. *Molecules*. 2025;30(5):1091. DOI: 10.3390/molecules30051091.
17. Демидович СА, Юник АД. Особенности нанесения пленок SiN_x методом ICP-CVD области повышенного давления. В: Лихачевский ДВ, редактор. *Электронные системы и технологии. Материалы 60-й научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР; 22–26 апреля 2024 г.; Минск, Беларусь*. Минск: Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники; 2024. с. 254–257.
18. Tan DTH, Ooi KJA, Ng DKT. Nonlinear optics on silicon-rich nitride – a high nonlinear figure of merit CMOS platform [invited]. *Photonics Research*. 2018;6(5):50–66. DOI: 10.1364/prj.6.000b50.
19. Sinha AK, Hess DW. Residual stress in plasma-deposited silicon nitride films. *Applied Physics Letters*. 1982;41(11):1047–1049. DOI: 10.1063/1.93385.
20. Abadias G, Chason E, Keckes J, Sebastiani M, Thompson GB, Barthel E, et al. Review article: stress in thin films and coatings: current status, challenges, and prospects. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2018;36(2):020801.
21. Bersuker G, Vandelli L. Challenges and directions for the electrical reliability of advanced CMOS technologies. *Microelectronic Engineering*. 2013;109:197–201.
22. Shama MS, Alharthi AS, Almulhim FA, Gemeay AM, Meraou MA, Mustafa MS, et al. Modified generalized Weibull distribution: theory and applications. *Scientific Reports*. 2023;13:12828. DOI: 10.1038/s41598-023-38942-9.

Получена 18.08.2025 / исправлена 21.11.2025 / принята 21.11.2025.
Received 18.08.2025 / revised 21.11.2025 / accepted 21.11.2025.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ И УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ЭПОКСИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ: РОЛЬ ГРАФЕНОВОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

И. Н. ПАРХОМЕНКО¹⁾, Л. А. ВЛАСУКОВА¹⁾, И. Д. ПАРФИМОВИЧ²⁾, А. С. КАМЫШАН²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ,
ул. Курчатова, 7, 220045, г. Минск, Беларусь

Аннотация. Для оценки влияния факторов околоземной орбиты на структурные особенности эпоксидного полимера с графеновым наполнителем исследовано комбинированное влияние термоциклирования и ультрафиолетового облучения в условиях вакуума (давление $2 \cdot 10^{-4}$ Па, интервал температур от 15 до 160 °С; 4 и 10 циклов термического воздействия) на эпоксидные полимеры на основе смолы марки ЭД-20 и аминного отвердителя «Этал-45М». Рассмотрены два типа отвержденных полимерных образцов – немодифицированный полимер и композит, содержащий 1 мас. % графеновых нанопластинок. Измерения проведены методами оптической и инфракрасной спектроскопии в режиме регистрации отражения с лицевой (облученной) и обратной стороны образцов. Посредством совместного анализа спектров и морфологических данных выделены спектральные маркеры деградации, уплотнения и модификации структуры полимера под воздействием термоциклирования и ультрафиолетового облучения. Установлено, что в немодифицированном полимере на ранних стадиях термоциклирования (4 цикла) проявляются признаки деструкции, однако при длительном воздействии (10 циклов) наблюдаются постотверждение и стабилизация структуры. Введение графена способствует стабилизации на ранних стадиях термоциклирования, однако при увеличении числа циклов оно инициирует деструктивные процессы на лицевой стороне образца вследствие межфазных взаимодействий и локального поглощения ультрафиолетового излучения. Полученные данные могут быть использованы при разработке полимерных композитов аэрокосмического назначения и оценке их долговечности.

Ключевые слова: эпоксидный полимер; графен; термоциклирование; ультрафиолетовое облучение; оптическая спектроскопия; инфракрасная спектроскопия.

Благодарность. Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований «Конвергенция-2025» (задание 3.07.1.2, № гос. регистрации 20211910, и задание 3.07.1, № гос. регистрации 20211235).

Образец цитирования:

Пархоменко И.Н., Власукова Л.А., Парфимович И.Д., Камышан А.С. Влияние термоциклирования и ультрафиолетового облучения на эпоксидные полимеры: роль графенового наполнителя. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2026;1:53–63.
EDN: ZTOUGD

For citation:

Parkhomenko I.N., Vlasukova L.A., Parfimovich I.D., Kamyshan A.S. Effect of thermal cycling and ultraviolet irradiation on epoxy polymers: the role of graphene filler. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2026;1:53–63. Russian.
EDN: ZTOUGD

Авторы:

Ирина Николаевна Пархоменко – кандидат физико-математических наук; ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории материалов и приборных структур микро- и нанoeлектроники кафедры физической электроники и нанотехнологий факультета радиофизики и компьютерных технологий.

Людмила Александровна Власукова – кандидат физико-математических наук; заведующий научно-исследовательской лабораторией материалов и приборных структур микро- и нанoeлектроники кафедры физической электроники и нанотехнологий факультета радиофизики и компьютерных технологий.

Иван Дмитриевич Парфимович – кандидат физико-математических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории элионики.

Александр Степанович Камышан – кандидат физико-математических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории элионики.

Authors:

Irina N. Parkhomenko, PhD (physics and mathematics); leading researcher at the laboratory of materials and device structures for micro- and nanoelectronics, department of physical electronics and nanotechnologies, faculty of radiophysics and computer technologies.

parkhomenko@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0003-0982-3938>

Liudmila A. Vlasukova, PhD (physics and mathematics); head of the laboratory of materials and device structures for micro- and nanoelectronics, department of physical electronics and nanotechnologies, faculty of radiophysics and computer technologies.

vlasukova@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0001-8273-6908>

Ivan D. Parfimovich, PhD (physics and mathematics); leading researcher at the laboratory of elionics.

parfimovich@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-5922-6333>

Alexander S. Kamyshan, PhD (physics and mathematics); leading researcher at the laboratory of elionics.

kamyshana@mail.ru

EFFECT OF THERMAL CYCLING AND ULTRAVIOLET IRRADIATION ON EPOXY POLYMERS: THE ROLE OF GRAPHENE FILLER

I. N. PARKHOMENKO^a, L. A. VLASUKOVA^a, I. D. PARFIMOVICH^b, A. S. KAMYSHAN^b

^aBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bA. N. Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarusian State University,
7 Kurchatava Street, Minsk 220045, Belarus

Corresponding author: I. N. Parkhomenko (parkhomenko@bsu.by)

Abstract. To evaluate the influence of near-Earth orbit factors on the structural features of epoxy polymer with graphene filler the effect of combined thermal cycling and ultraviolet irradiation under vacuum conditions (pressure $2 \cdot 10^{-4}$ Pa, temperature range from 15 to 160 °C; 4 and 10 thermal exposure cycles) on epoxy polymers based on ED-20 resin and amine hardener «Etal-45M» was studied. Two types of cured polymer samples (an unmodified polymer and a composite containing 1 wt. % graphene nanoplatelets) are considered. Optical and infrared spectroscopy in reflection mode was applied to record spectra from both the face (irradiated) and back surface of samples. A combined analysis of spectral and morphological data allowed to identify characteristic markers of polymer degradation, densification and structural modification induced by thermal cycling and ultraviolet irradiation. It was found that the unmodified polymer exhibits signs of degradation at the early stage of thermal cycling (4 cycles), whereas prolonged treatment (10 cycles) results in post-curing and structural stabilisation. The introduction of graphene enhances structural stability at the early stage, but with increasing number of cycles it initiates destructive processes on the surface of the sample due to interfacial interactions and localised absorption of ultraviolet radiation. The obtained results can be applied to the development of polymer composites for aerospace applications and to the assessing their durability.

Keywords: epoxy polymer; graphene; thermal cycling; ultraviolet irradiation; optical spectroscopy; infrared spectroscopy.

Acknowledgements. This work was carried out within the framework of the state programme of scientific research «Convergence-2025» (assignment 3.07.1.2, state registration No. 20211910, and assignment 3.07.1, state registration No. 20211235).

Введение

Большинство космических аппаратов находятся на низкой околоземной орбите, где подвергаются воздействию различных факторов окружающей среды (например, влиянию термоциклирования (ТЦ), атомарного кислорода, ультрафиолетового (УФ) излучения и плазменной среды (ионов, электронов, протонов)) [1]. Эпоксидные полимеры широко применяются в авиакосмической технике как связующие компоненты в композиционных материалах [2; 3]. Они обладают высокой прочностью и стабильностью. Одним из наиболее активных негативных факторов, приводящих к деградации и эрозии эпоксидных полимеров, является солнечное излучение (главным образом УФ-составляющая), которое обеспечивает нагрев освещенных поверхностей аппарата и одновременно выступает интенсивным источником УФ-излучения. При движении по орбите космический аппарат периодически переходит из зоны, освещенной Солнцем, в тень Земли, что вызывает циклические перепады температур. Такое сочетание нагрева, охлаждения и УФ-облучения ускоряет старение эпоксидных связующих. По этой причине требуется разработка стабилизированных композитов (в частности, с использованием углеродных наполнителей (графена, углеродных нанотрубок)).

Воздействие ТЦ может инициировать возникновение микротрещин и внутренних напряжений, а также фазовые перегруппировки и перераспределение сегментов полимерной цепи в эпоксидных полимерах [4; 5]. УФ-облучение, напротив, инициирует фотохимические процессы: разрушение эфирных и ароматических связей, образование радикалов и окисленных групп, фотополимеризацию [6; 7]. Для оценки устойчивости материалов, применяемых в космической технике, часто проводят ускоренные эксперименты с использованием наземных моделирующих установок.

Изучение структурных изменений под действием ТЦ и УФ-облучения возможно с помощью различных спектральных методов. В частности, инфракрасная (ИК) спектроскопия с преобразованием Фурье позволяет регистрировать изменения функциональных групп и трансформацию связей в полимерной матрице. Диффузионная спектrophотометрия охватывает УФ-диапазон, видимый диапазон и ближний ИК (БИК) диапазон, что делает возможным анализ обертонов и комбинационных частот, а также функциональных групп электронных переходов, связанных с ароматическими фрагментами, дефектными состояниями и межфазными взаимодействиями в композите.

Цель настоящего исследования – изучение воздействия ТЦ и УФ-облучения на структурные особенности эпоксидного полимера, а также выявление специфики стабилизирующего эффекта, получаемого от влияния графенового наполнителя.

Материалы и методы исследования

Полимерные композитные материалы изготавливались на основе эпоксидно-диановой неотвержденной смолы марки ЭД-20, полученной поликонденсацией бисфенола А и эпихлоргидрина. Для отверждения использовался отвердитель «Этал-45М», состав которого не разглашается производителем. Сообщается только, что в него входят производные ароматические амины [8], а по некоторым данным, он является аддуктом (продуктом присоединения) олигоэфиркарбоната со смесью алифатических и ароматических аминов в присутствии салициловой кислоты [9]. Соотношение смолы и отвердителя составляло 2 : 1. В ходе реакции полимеризации происходила сшивка полимера с появлением трехмерной сетки за счет раскрытия эпоксидных колец и образования новых связей C—N. Этот процесс сопровождался формированием гидроксильных групп (O—H) (рис. 1).

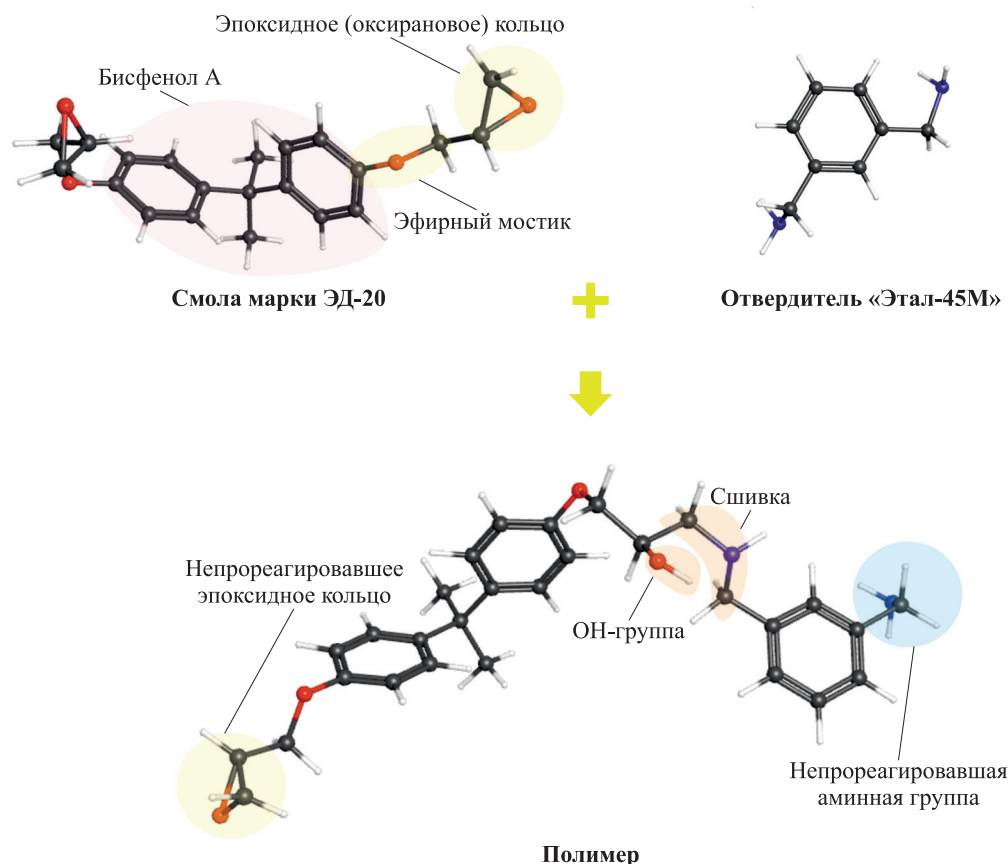


Рис. 1. Предполагаемая схема реакции отверждения между эпоксидными группами в смоле и аминогруппами в отвердителе

Fig. 1. Proposed scheme of the curing reaction between epoxy groups in the resin and amine groups in the hardener

В часть образцов добавлялся наполнитель «Графен» производства компании ООО «НаноТехЦентр» (Тамбов, Россия) в концентрации 1 мас. %. Наполнитель содержал 4–7 мас. % графеновых нанопластинок толщиной 6–8 нм с 15–25 графеновыми слоями в нанопластинке. Предварительно наполнитель диспергировался в 100 ммоль/л растворе неионогенных поверхностно-активных веществ типа ОП-7 ($\text{O}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_7\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) в ацетоне с помощью ультразвукового диспергатора UP400St (Hielscher, Германия) при частоте 27 кГц в течение 30 мин с плавным повышением мощности до 80 Вт. После завершения процедуры диспергирования сформированная суспензия помещалась в сушильный шкаф при температуре 40 °С для выпаривания ацетона до пастообразного состояния смеси. Затем пастообразная смесь вводилась в состав эпоксидного полимера посредством механического перемешивания в течение 10–15 мин при скорости вращения пропеллера 100–200 об/мин. По окончании диспергирования и перемешивания жидкий композит переливался в требуемую форму для последующей процедуры полимеризации. Размеры сформированных образцов составляли 10 × 10 мм, толщина была равна 2 мм.

Были проведены 4 и 10 циклов подъема температуры и охлаждения для наборов из двух типов образцов – немодифицированного полимера без наполнителя (далее – БН) и полимера с наполнителем «Графен» (далее – ГР). Образцы БН и образцы ГР после 4 циклов ТЦ на рисунках будут обозначены через БН 4 ц. и ГР 4 ц. соответственно, а образцы БН и образцы ГР после 10 циклов ТЦ – через БН 10 ц. и ГР 10 ц. соответственно. Нагрев и УФ-облучение осуществлялись излучением кварцевой ртутной лампы высокого давления типа ДРЛ мощностью 160 Вт, помещенной в вакуумную камеру вместе с образцами, которые закреплены на металлическом держателе, при давлении $2 \cdot 10^{-4}$ Па. Излучение лампы охватывало УФ-диапазон и видимый диапазон спектра 185–580 нм. Площадь равномерного облучения составляла 2×1 см². Плотность потока энергии на поверхности образца, которая определялась калориметрическим методом с использованием медного образца размером 1×1 см² и толщиной 5 мм по скорости его нагрева от 20 до 70 °С, была равна 0,44 Вт/см². Отметим, что 1 ч УФ-облучения в таких условиях эквивалентен 9 ч нахождения на орбите в условиях ближнего космоса. Суммарное время облучения образца составляло 1,8 ч. Режим цикла был следующим: нагрев от 15 до 150 °С в течение 20 мин, охлаждение при отключенном источнике излучения до 140 °С в течение 3 мин, нагрев до 160 °С в течение 7 мин, охлаждение до комнатной температуры примерно за 90 мин. Суммарное время нахождения образца при температуре 140–160 °С было равно 1,3 ч. Облучение проводилось с лицевой стороны закрепленных на держателе образцов. Сравнение спектральных характеристик лицевой и обратной стороны образцов позволило оценить эффект УФ-облучения на фоне ТЦ. Внешний вид изготовленных образцов с лицевой и обратной стороны до и после ТЦ показан на рис. 2.

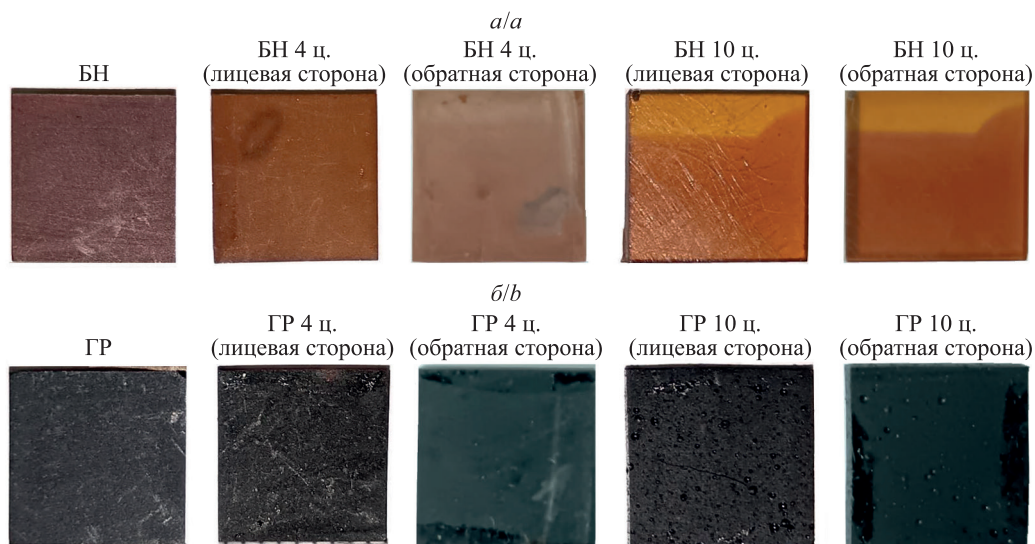


Рис. 2. Внешний вид лицевой (облученной) и обратной стороны образцов до и после 4 и 10 циклов ТЦ: а – образцы БН; б – образцы ГР

Fig. 2. Appearance of the front (irradiated) and back side of samples before and after 4 and 10 cycles of thermal cycling (TC):
а – samples of unmodified polymer without filler;
б – samples of polymer with filler «Graphene»

Спектры диффузного отражения и пропускания в диапазоне 0,2–2,5 мкм регистрировались на сканирующем двухлучевом спектрофотометре с двойным монохроматором Lambda-1050 UV/Vis (PerkinElmer, США) с помощью приставки «Интегрирующая сфера» (PerkinElmer). Спектры пропускания и отражения в среднем ИК-диапазоне (2–25 мкм) регистрировались на ИК-спектрометре с преобразованием Фурье Spectrum-3 Optica (PerkinElmer). Для записи спектров отражения использовалась приставка 10Spec (Pike Technologies, США). Морфология поверхности исследовалась на оптическом микроскопе Eclipse LV150 (Nikon, Япония).

Результаты и их обсуждение

При проведении 1-го цикла нагрева наблюдается заметное падение вакуума в рабочей камере. Для образцов БН вакуум падает в 2,75 раза, для образцов ГР – в 8,70 раза. При проведении 2-го и последующих циклов газовыделение является незначительным. Стоит отметить, что вакуум падает именно при работающей лампе. В отсутствие УФ-облучения заметное газовыделение не происходит. На рис. 3 представлены снимки поверхности образцов.

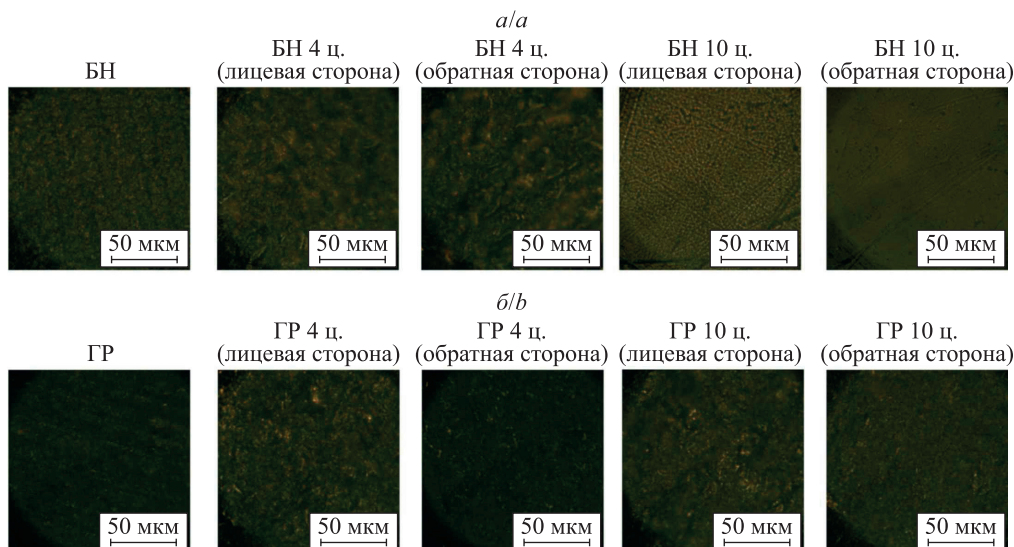


Рис. 3. Снимки поверхности лицевой (облученной) и обратной стороны образцов до и после 4 и 10 циклов ТЦ: a – образцы БН; b – образцы ГР

Fig. 3. Surface images of the front (irradiated) and back side of samples before and after 4 and 10 cycles of TC: a – samples of unmodified polymer without filler; b – samples of polymer with filler «Graphene»

Для образца БН после 4 циклов ТЦ наблюдается укрупнение неровностей поверхности. После 10 циклов ТЦ поверхность становится более сглаженной, причем с лицевой стороны проявляется сеть микро-неровностей, характерная для шлифованных поверхностей. Предположительно, данные особенности рельефа являются отпечатком неровностей на форме для заливки, использованной при изготовлении образца. Для образцов ГР после 4 и 10 циклов ТЦ лицевая поверхность становится более неровной, при этом формируются пузыри. С обратной стороны, напротив, наблюдается сглаживание поверхности.

Спектральные проявления эффектов ТЦ и УФ-облучения для образцов БН. На рис. 4 представлены спектры диффузного отражения и поглощения для лицевой и обратной стороны образцов БН до и после 4 и 10 циклов ТЦ.

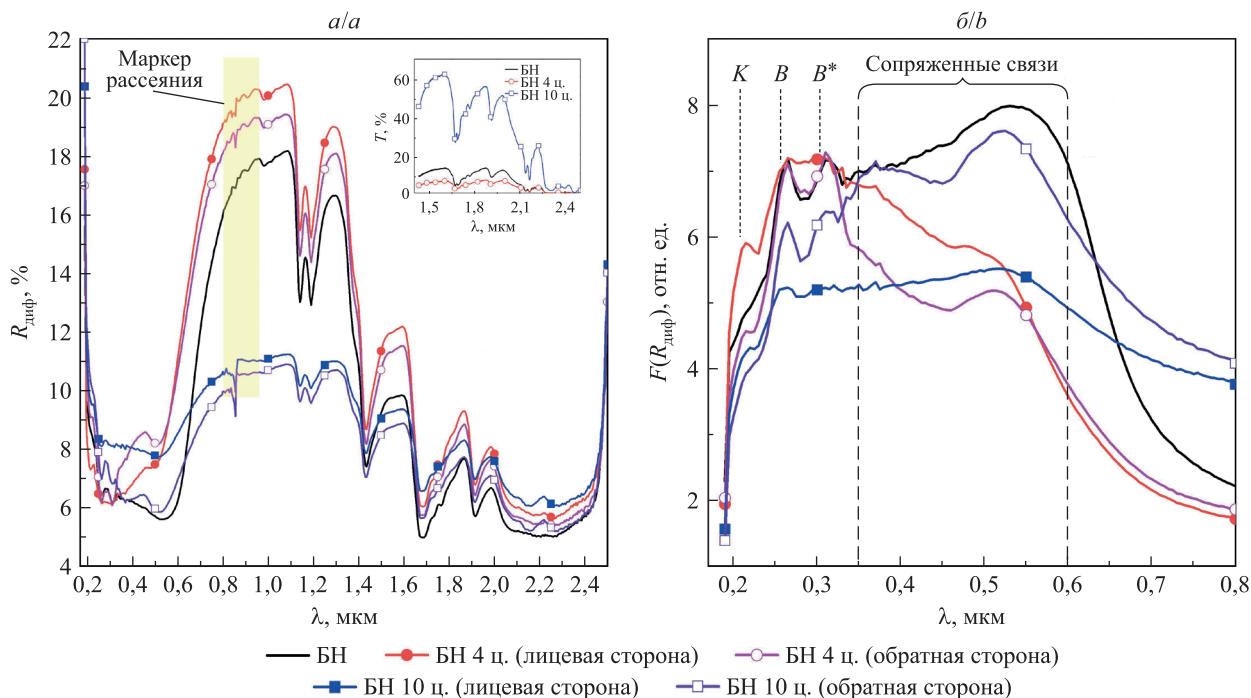


Рис. 4. Спектры диффузного отражения (a) и поглощения (b) для лицевой (облученной) и обратной стороны образцов БН до и после 4 и 10 циклов ТЦ
Fig. 4. Diffuse reflection (a) and absorption (b) spectra for the front (irradiated) and back side of samples of unmodified polymer without filler before and after 4 and 10 cycles of TC

В спектрах диффузного отражения (см. рис. 4, а) проявляется ряд полос в УФ-диапазоне и видимом диапазоне, а также в БИК-диапазоне. Полосы в УФ-диапазоне и видимом диапазоне можно отнести к электронным переходам $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$, полосы в БИК-диапазоне – к обертонам и комбинационным колебаниям функциональных групп. Происхождение данных полос и их изменение под действием ТЦ будут обсуждаться ниже при анализе спектров поглощения. Спектральная область 0,8–1,0 мкм в спектрах диффузного отражения, свободная от интенсивных характерных полос поглощения, может быть использована для анализа эффектов рассеяния на шероховатостях поверхности. Так, величина отражения в данной области возрастает после 4 циклов ТЦ, тогда как после 10 циклов ТЦ она становится ниже, чем до этого процесса. Этот факт согласуется с изменением морфологии поверхности (см. рис. 2 и 3), а также с уменьшением пропускания после 4 циклов ТЦ и его резким увеличением после 10 циклов ТЦ (см. вставку на рис. 4, а).

В целях проведения анализа поглощения в УФ-диапазоне и видимом диапазоне спектры диффузного отражения были пересчитаны с помощью функции Кубелки – Мунка ($F(R_{\text{диф}}) = \frac{(1 - R_{\text{диф}})^2}{2R_{\text{диф}}}$) (см. рис. 4, б).

Для образца БН, не подвергнутого ТЦ, в УФ-диапазоне наблюдается полоса поглощения при 264 нм с коротковолновым плечом около 220 нм, а также полоса поглощения при 315 нм. Эти полосы соответствуют переходам $\pi \rightarrow \pi^*$ в бензольных фрагментах, положение которых смещено относительно «чистого» бензола вследствие влияния заместителей. Для сравнения: в спектре бензола наблюдаются характерные полосы поглощения примерно при 184 и 203 нм (*K*-полоса) и примерно при 254 нм (*B*-полоса)¹. В случае с отвержденным эпоксидным полимером полоса поглощения при 264 нм с плечом около 220 нм может быть отнесена к *K*- и *B*-полосам бензольного кольца от бисфенола А (см. рис. 1), положение которых смещено за счет присутствия эпоксидных заместителей, изменяющих электронную плотность в ароматической системе². Наличие полосы поглощения при 315 нм (*B*^{*}-полоса), вероятнее всего, обусловлено ароматическими фрагментами отвердителя, так как наличие атомов азота и (или) аминных групп в качестве заместителей бензольного кольца приводит к более сильному батохромному (красному) сдвигу за счет сопряжения неподеленной пары электронов азота с π -системой кольца³. В видимом диапазоне для необлученного образца БН проявляются широкая полоса поглощения при 360–450 нм и полоса поглощения с максимумом при 535 нм. В этом спектральном диапазоне поглощение может быть обусловлено формированием сопряженных систем. Известно, что чем протяженнее система сопряжения (наличие донорно-акцепторных заместителей или частичная конденсация ($\pi - \pi$ -стэкинг ароматических фрагментов), большее количество бензольных колец), тем сильнее батохромный сдвиг⁴. Появление широкой полосы поглощения при 360–450 нм может быть связано как с формированием более протяженных π -систем в ходе полимеризации, так и с межмолекулярными взаимодействиями ($\pi - \pi$ -стэкинг ароматических колец в упорядоченных участках). Полоса поглощения при 535 нм свидетельствует о наличии участков с еще более развитым сопряжением, на которых возможны переходы с частичным переносом заряда⁵.

Термические эффекты, связанные с возрастанием количества циклов ТЦ, проявляются в большей степени в видимом диапазоне. После 4 циклов ТЦ фиксируются уменьшение поглощения (гипохромный эффект) в зеленой области и гипсохромный (синий) сдвиг полосы при 535 нм на 25 нм. После 10 циклов ТЦ, напротив, наблюдается частичное восстановление исходного спектрального контура, а смещение длинноволновой полосы выражено слабее (на 10 нм). Влияние УФ-облучения в видимом диапазоне проявляется в подавлении гипохромного эффекта и гипсохромного сдвига, отмеченных после 4 циклов ТЦ, а также в восстановлении спектральных характеристик после 10 циклов ТЦ. Предварительно можно заключить, что на начальных стадиях ТЦ (после 4 циклов) наблюдаются частичное разрушение сопряженных систем и (или) формирование локальных дефектов в структуре. УФ-облучение в определенной степени ослабляет данные процессы. При дальнейшем ТЦ (10 циклов), возможно, происходит рекомбинация или упорядочение сопряженных систем, при этом УФ-облучение способствует их восстановлению.

Эффект УФ-облучения проявляется преимущественно в УФ-диапазоне для *K*- и *B*-полос поглощения, характерных для ароматических фрагментов. В спектрах, снятых с лицевой стороны образцов после 4 и 10 циклов ТЦ, наблюдаются увеличение интенсивности *K*-полосы и частичное «размытие» *B*-полосы. С обратной стороны образцов спектральный контур данных полос сохраняется после 4 и 10 циклов ТЦ. Таким образом, воздействие УФ-облучения приводит к модификации электронного состояния ароматических фрагментов, вероятно, в результате фотохимической деструкции.

На рис. 5 представлены спектры поглощения в среднем ИК-диапазоне, полученные пересчетом по формуле Кубелки – Мунка, и спектры поглощения в БИК-диапазоне, полученные пересчетом зарегистрированных спектров отражения по формуле $A = -\lg(R)$ (аналог оптической плотности).

¹Казыцина Л. Ф., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрометрии в органической химии : учеб. пособие для студентов хим. специальностей ун-тов. М. : Изд-во Моск. ун-та, 1979. 249 с.

²Там же.

³Там же.

⁴Там же.

⁵Там же.

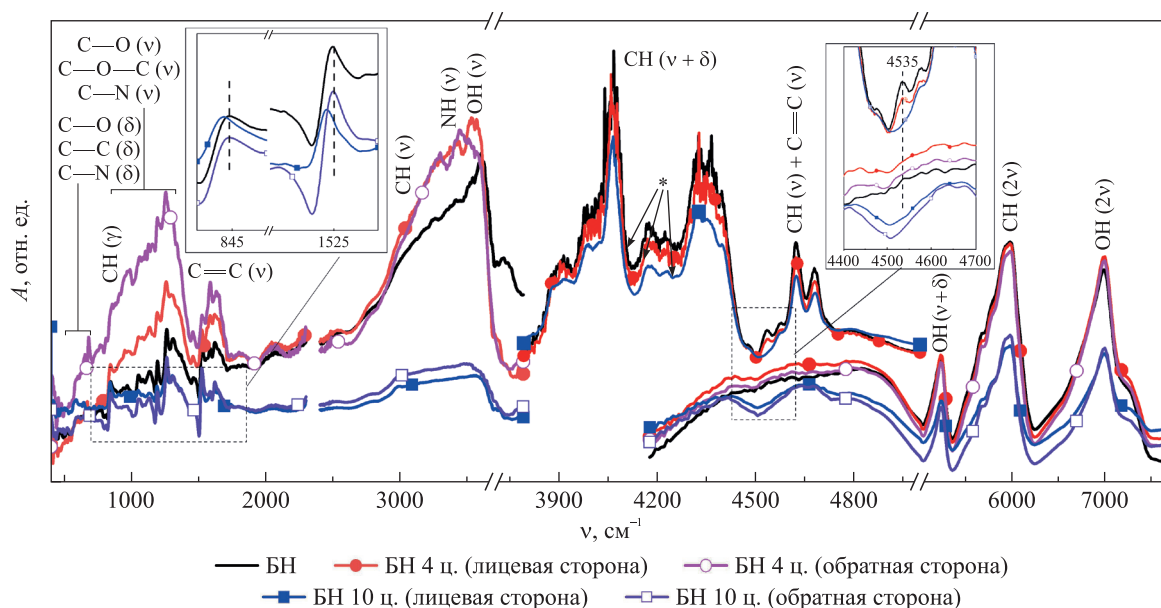


Рис. 5. Спектры поглощения в среднем ИК-диапазоне и БИК-диапазоне для лицевой (облученной) и обратной стороны образцов БН до и после 4 и 10 циклов ТЦ. Знаком * отмечены спектры, полученные пересчетом спектров пропускания

Fig. 5. Absorption spectra in the mid- and near-infrared ranges for the front (irradiated) and back side of samples of unmodified polymer without filler before and after 4 and 10 cycles of TC. Sign * indicates spectra obtained by recalculating the transmission spectra

В среднем ИК-диапазоне можно выделить три области. В области $900\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ проявляются валентные колебания эфирных связей C—O и C—O—C [10], менее активные колебания связей C—N , деформационные колебания CH_2 - и CH_3 -групп, а также внутривалентные деформационные колебания связей C—N в ароматических фрагментах [8; 11]. В области $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ наблюдается набор полос (1520 ; 1580 ; 1620 см^{-1}), наличие которых обусловлено валентными колебаниями в ароматических кольцах (связи C=C) [8; 10]. Присутствие нескольких полос свидетельствует о том, что ароматические кольца в полимере находятся в различном окружении и (или) с разными заместителями. Вероятнее всего, наличие данных полос обусловлено сигналом от ароматических фрагментов как исходной эпоксидной смолы, так и ароматического отвердителя. В области $2800\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ регистрируются валентные колебания связей C—H в алифатических и ароматических фрагментах, а также широкая полоса, присутствие которой вызвано гидроксильными группами (O—H) и аминогруппами (N—H) [8; 10]. В БИК-диапазоне находятся спектры поглощения, которые получены пересчетом спектров пропускания, зарегистрированных на ИК-спектрометре с преобразованием Фурье, а также пересчетом спектров диффузного отражения, измеренных с использованием дифракционного спектрофотометра. Здесь проявляются комбинационные полосы связей C—O и C—N при $3900\text{--}4700\text{ см}^{-1}$ [11], обертоны колебаний связей C—H при 5900 см^{-1} , комбинационная полоса при 5225 см^{-1} и обертоны колебаний связи O—H при 6980 см^{-1} [11].

В ИК-спектрах эффект ТЦ в большей степени выражается в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. После 4 циклов ТЦ возрастает интенсивность поглощения в областях $850\text{--}1300$ и $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, тогда как после 10 циклов ТЦ она становится сравнимой с интенсивностью поглощения исходного образца в области $900\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ и резко снижается в области $2800\text{--}3500\text{ см}^{-1}$. Такое поведение коррелирует с поведением полос в видимом диапазоне спектра. Возможно, активизация колебательных полос в среднем ИК-диапазоне, а также гипохромный сдвиг и гипохромный эффект в видимом диапазоне на ранних стадиях ТЦ (4 цикла) обусловлены образованием микротрещин в полимерной матрице, создающих локальные области с повышенной подвижностью молекул, где валентные и деформационные колебания более выражены, а связь между фрагментами нарушена. В области $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ проявляются колебания связей C—H , O—H и N—H в группах, сопряженных с ароматическим кольцом. Рост поглощения в данной области после 4 циклов ТЦ, вероятнее всего, обусловлен формированием добавочных связей N—H , так как интенсивность обертонов колебаний связей C—H и O—H в БИК-диапазоне после 4 циклов ТЦ, напротив, немного снижается. Этот факт дополнительно может указывать на разрыв сформированных связей сшивки C—N—C и протонирование атомов азота. Эффект возрастания поглощения в области $850\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, объясняющийся образованием микротрещин, выражен сильнее в спектрах, снятых с обратной стороны образцов, где также проявляется полоса деформационных колебаний при 680 см^{-1} . Данный эффект согласуется с упомянутым выше более выраженным гипохромным эффектом для обратной стороны образцов в диапазоне $360\text{--}530\text{ нм}$, который связывается с частичным разрушением сопряженных систем и (или)

формированием локальных дефектов в структуре. Этот факт позволяет предположить, что УФ-облучение оказывает «заживляющее» действие, частично компенсируя деструктивные процессы, возникающие при ТЦ.

Снижение поглощения в области $900\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ после 10 циклов ТЦ можно объяснить «заживлением» микротрещин вследствие термоиндуцированной релаксации и уплотнения структуры. «Заживление» микротрещин уменьшает степень свободы для колебаний функциональных групп, локальные напряжения и, как следствие, приводит к ослаблению интенсивности полос в указанной области. Уменьшение интенсивности полос в области $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ после 10 циклов ТЦ коррелирует со снижением интенсивности обертонов колебаний связей O—H и C—H , что можно объяснить отщеплением гидроксильных групп и дегидрированием связей C—H . Такие процессы сопровождаются выделением воды, водорода или низкомолекулярных фрагментов. Вероятно, это обстоятельство приводит к формированию микропузырьков на лицевой поверхности образца после 10 циклов ТЦ (см. рис. 3).

На спектрах, рассчитанных из спектров пропускания (см. вставку на рис. 5), проявляется полоса при 4532 см^{-1} , которую относят к обертонам и комбинационным колебаниям эпоксидного кольца [11]. Исчезновение в спектрах отвержденных систем данной полосы рассматривается как признак практически полной конверсии эпоксидных связей. В настоящем эксперименте подтверждениями постотверждения эпоксидной смолы в ходе ТЦ являются уменьшение интенсивности этой полосы после 4 циклов ТЦ и ее исчезновение после 10 циклов ТЦ. На спектрах поглощения образца после 10 циклов, полученных пересчетом спектров диффузного отражения, при данной частоте наблюдается провал на фоне широкой полосы поглощения. Стоит отметить, что провал в спектрах поглощения с обратной стороны образца больше. Данный факт указывает на то, что для процесса постотверждения главным фактором является длительность нагревания, а не УФ-облучение.

Для образца после 10 циклов ТЦ в спектрах, снятых с лицевой и обратной стороны, были выявлены дополнительные отличия в среднем ИК-диапазоне. УФ-воздействие на протяжении 10 циклов ТЦ приводит к сдвигу полос при 842 и 1523 см^{-1} на 5 см^{-1} в низкочастотную область (см. вставку на рис. 5). Эти полосы обычно связывают с чувствительными к положению заместителей внеплоскостными деформационными колебаниями связей C—H в ароматическом кольце [10] и валентными колебаниями C=C в ароматическом фрагменте [10]. Сдвиг полос можно объяснить изменением электронного окружения ароматических фрагментов: модификацией сопряженных систем, замещением или перераспределением заместителей. Данный факт согласуется с изменениями в спектрах поглощения в УФ-диапазоне, снятых с лицевой стороны образцов.

Спектральные проявления эффектов ТЦ и УФ-облучения для образцов ГР. На рис. 6 представлены спектры диффузного отражения и поглощения для лицевой и обратной стороны образцов ГР до и после 4 и 10 циклов ТЦ. Для сравнения приведены спектры для образца БН, не подвергнутого ТЦ.

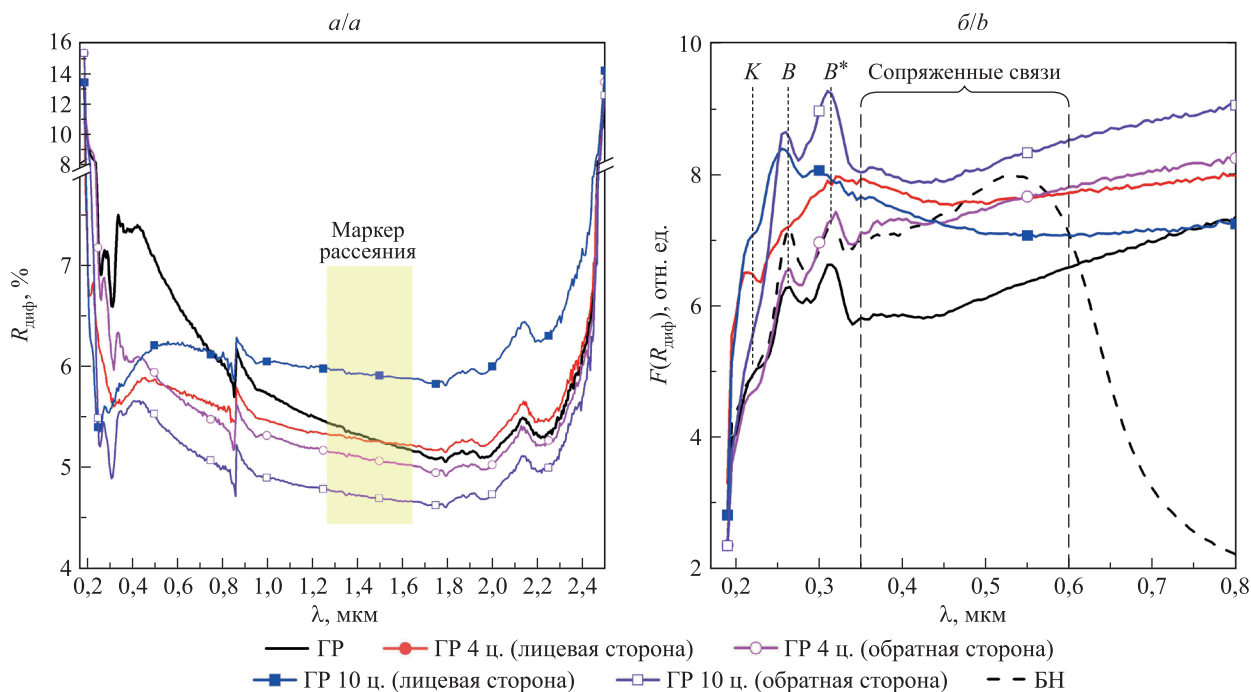


Рис. 6. Спектры диффузного отражения (а) и поглощения (б) для лицевой (облученной) и обратной стороны образцов ГР до и после 4 и 10 циклов ТЦ
Fig. 6. Diffuse reflection (a) and absorption (b) spectra for the front (irradiated) and back side of samples of polymer with filler «Graphene» before and after 4 and 10 cycles of TC

Введение наполнителя вызывает резкое снижение диффузного отражения в красной области и БИК-диапазоне. Для анализа изменения рассеяния поверхностью можно выделить область при 1,3–1,6 мкм, свободную от характерных полос поглощения. Спектр поглощения в УФ-диапазоне и видимом диапазоне для образца ГР отличается от данного спектра для образца БН лишь отсутствием длинноволновой полосы при 520–530 нм. Вместе с тем форма полос поглощения, обусловленных ароматическими фрагментами, практически не изменяется. Из этого можно сделать вывод, что графеновые частицы экранируются эпоксидной матрицей, не вступают в химическое взаимодействие и не проявляют эффективного π – π -взаимодействия с ароматическими структурами. Тем не менее их присутствие приводит к исчезновению длинных сопряженных систем эпоксидного полимера, которые поглощают излучение в области 520–530 нм.

На рис. 7 представлены спектры поглощения в среднем ИК-диапазоне, полученные с помощью ИК-спектрометра с преобразованием Фурье, и в БИК-диапазоне, полученные на дифракционном спектрофотометре, для лицевой и обратной стороны образцов ГР до и после 4 и 10 циклов ТЦ. Спектры пропускания не регистрируются в силу непрозрачности образцов ГР.

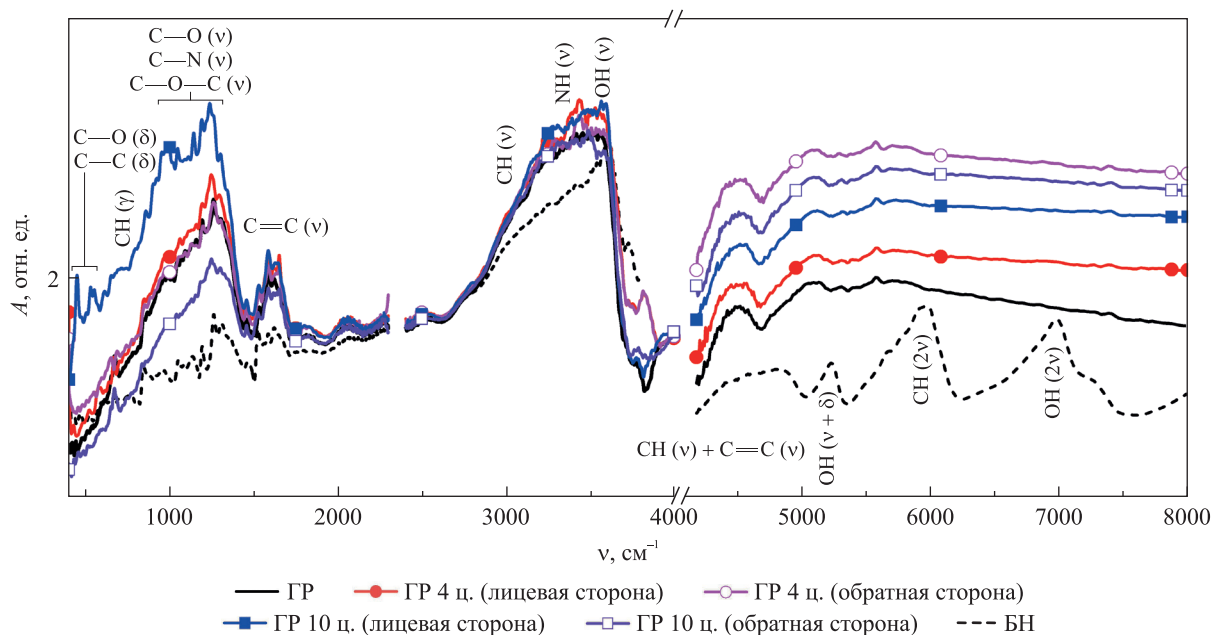


Рис. 7. Спектры поглощения в среднем ИК-диапазоне и БИК-диапазоне для лицевой (облученной) и обратной стороны образцов ГР до и после 4 и 10 циклов ТЦ
Fig. 7. Absorption spectra in the mid- and near-infrared ranges for the front (irradiated) and back side of samples of polymer with filler «Graphene» before and after 4 and 10 cycles of TC

При введении наполнителя в полимер новые полосы в спектрах не проявляются, однако растет поглощение в области 800–1600 см^{-1} . Этот эффект может быть обусловлен частичным разрывом эпоксидных связей и активацией функциональных групп, возникающих ввиду локальных напряжений и дефектов в полимерной матрице. В БИК-диапазоне на фоне интенсивного поглощения проявляются слабые полосы, соответствующие обертонам и комбинационным колебаниям (4515; 5100; 5310; 5575; 5700; 5860 и 7400 см^{-1}). Их положение заметно отличается от положения полос, наблюдавшихся для образцов БН, что затрудняет интерпретацию. Возможно, изменения локальной среды вследствие взаимодействия с графеном приводят к изменению коэффициента ангармоничности колебательного потенциала (χ_e), что, в свою очередь, вызывает сдвиги обертонов.

Следует отметить, что для образцов ГР, как и для образцов БН, ТЦ с УФ-облучением приводит к уширению полос в УФ-диапазоне спектра. После 10 циклов ТЦ также наблюдается смещение полос при 264 и 315 нм в коротковолновую область примерно на 8 нм. Сдвиг полос в ИК-спектре при 842 и 1523 см^{-1} (длины волн, чувствительные к окружению и положению заместителей в ароматическом кольце) не наблюдается. Вероятно, гипсохромный сдвиг УФ-полос обусловлен изменением межфазных электронных взаимодействий с графеном (изменение π – π -стэкинга), а не модификацией заместителей ароматических колец.

Для образца ГР после 4 циклов ТЦ не регистрируется возрастание поглощения в областях 850–1300 и 3000–3500 см^{-1} , как это наблюдалось для образца БН, а отражение при 1,3–1,6 мкм (маркер рассеяния) незначительно снижается. Можно сделать вывод, что в этом случае наполнитель стабилизирует

структуру эпоксидного полимера и подавляет термоиндуцированные процессы, регистрируемые для «чистого» образца БН. Однако после 10 циклов ТЦ происходят резкие изменения спектрального контура, различные для спектров, которые сняты с лицевой и обратной стороны. В спектрах, снятых с обратной стороны образцов ГР и БН, наблюдаются снижение отражения в области 1,3–1,6 мкм и уменьшение поглощения в области 850–1300 см⁻¹. Как и в случае с образцом БН, это можно объяснить восстановлением структуры с рекомбинацией разорванных связей. Как видно из спектра, снятого с лицевой стороны образца ГР, ТЦ с УФ-облучением приводит к возрастанию отражения в области 1,3–1,6 мкм. В среднем ИК-диапазоне растет интенсивность полос поглощения в области 850–1300 см⁻¹ и проявляются полосы деформационных колебаний связей С—О и С—N (445–550 см⁻¹), что свидетельствует о деградиационных процессах и формировании микротрещин. Другими словами, если для образца БН УФ-излучение способствовало восстановлению и уплотнению структуры, то в случае с образцом ГР длительное УФ-воздействие стимулирует деградацию.

Таким образом, на начальных стадиях ТЦ (4 цикла) наполнитель стабилизирует структуру эпоксидного полимера за счет высокой теплопроводности, способствующей выравниванию температурных градиентов и снижению термических напряжений. При длительном воздействии ТЦ (10 циклов) активное поглощение УФ-излучения самим наполнителем ведет к локальному нагреву и ускоренной деструкции близлежащих полимерных фрагментов.

Заключение

Немодифицированный полимер и модифицированный наполнителем «Графен» полимер на основе эпоксидной смолы марки ЭД-20 и аминного отвердителя «Этал-45М» подвергались ТЦ при нагреве УФ-излучением в вакууме для имитации условий околоземной орбиты. Оптическая спектроскопия и ИК-спектроскопия в режиме регистрации отражения позволили проанализировать структурные изменения с лицевой (облученной) и обратной стороны образцов и тем самым выделить эффекты, получаемые от УФ-облучения на фоне термического воздействия. Из совместного анализа спектров диффузного отражения в широком спектральном диапазоне (0,2–2,5 мкм) и морфологии поверхности определены следующие маркеры деградации полимерных цепей, маркеры уплотнения и постотверждения немодифицированного полимера и маркеры модификации ароматических фрагментов.

Маркерами деградации полимерных цепей являются:

- увеличение диффузного отражения в областях 0,8–1,0 и 1,3–1,6 мкм для немодифицированного полимера и композита с наполнителем соответственно;
- гипсохромный сдвиг полос в видимом диапазоне и возрастание интенсивности колебаний связей N—N в среднем ИК-диапазоне (3300–3400 см⁻¹) при одновременном уменьшении интенсивности или отсутствии обертонов колебаний связей О—Н в БИК-диапазоне (для немодифицированного полимера);
- усиление интенсивности ИК-полос поглощения в области 850–1300 см⁻¹ (связи С—О) и ниже 700 см⁻¹.

К маркерам уплотнения и постотверждения немодифицированного полимера относятся:

- уменьшение диффузного отражения в диапазоне 0,8–1,0 мкм и снижение интенсивности поглощения в области 850–1300 см⁻¹;
- уменьшение полос фундаментальных колебаний и обертонов колебаний связей О—Н и С—Н;
- падение интенсивности полосы при 4532 см⁻¹ (остаточные эпоксидные группы).

Маркерами модификации ароматических фрагментов выступают:

- размытие спектрального контура полосы поглощения в УФ-диапазоне (200–320 нм);
- изменение положений полос внеплоскостных колебаний связей С—Н и валентных колебаний связей С=C.

На основании спектральных данных установлено, что на ранних стадиях ТЦ (4 цикла) немодифицированный полимер проявляет признаки деградации, тогда как при длительном воздействии ТЦ (10 циклов) наблюдаются восстановление и уплотнение структуры. УФ-облучение оказывает позитивное влияние, способствуя постотверждению. В графеносодержащем композите на ранних стадиях ТЦ наполнитель стабилизирует структуру и подавляет деградиационные процессы. Однако при увеличении числа циклов до 10 сочетание УФ-облучения и присутствия наполнителя инициирует деструктивные процессы на лицевой стороне образца. Можно заключить, что поведение эпоксидного полимера при совместном воздействии ТЦ и УФ-облучения определяется как длительностью воздействия, так и наличием наполнителя: в немодифицированном полимере УФ-облучение способствует стабилизации, тогда как в композите с наполнителем оно усиливает деградацию на поздних стадиях за счет поглощения УФ-излучения графеном.

Библиографические ссылки

1. Tan Q, Li F, Liu L, Liu Y, Yan X, Leng J. Study of low earth orbit ultraviolet radiation and vacuum thermal cycling environment effects on epoxy-based shape memory polymer. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2019;30(18–19):2688–2696. DOI: 10.1177/1045389X19873398.
2. Ibadi M, Purnomo H, Vicarneltor DN, Wibowo HB, Setianto MH, Whulanza Y. Investigation of thermomechanical analysis of carbon/epoxy composite for spacecraft structure material. *Sains Malaysiana*. 2024;53(3):691–704. DOI: 10.17576/jsm-2024-5303-16.
3. Margoy D, Gouzman I, Grossman E, Bolker A, Eliaz N, Verker R. Epoxy-based shape memory composite for space applications. *Acta Astronaut*. 2021;178:908–919. DOI: 10.1016/j.actaastro.2020.08.026.
4. Park SY, Choi HS, Choi WJ, Kwon H. Effect of vacuum thermal cyclic exposures on unidirectional carbon fiber/epoxy composites for low earth orbit space applications. *Composites. Part B, Engineering*. 2012;43(2):726–738. DOI: 10.1016/j.compositesb.2011.03.007.
5. Odegard GM, Bandyopadhyay A. Physical aging of epoxy polymers and their composites. *Journal of Polymer Science. Part B, Polymer Physics*. 2011;49(24):1695–1716. DOI: 10.1002/polb.22384.
6. Ci S, Wang B, Di C, Wang M, Zhu B, Qiao K. Effect of ultraviolet aging on properties of epoxy resin and its pultruded fiber-reinforced composite. *Polymers*. 2025;17(3):294. DOI: 10.3390/polym17030294.
7. Hu JY, Lan Y, Li B, Zhang S-S. Effect of post-curing on UV-induced degradation mechanisms for epoxy resins. SSRN [Preprint]. 2025 [cited 2025 November 30]:[30 p.]. Available from: <https://ssrn.com/abstract=5534737>.
8. Рудаков ОБ, Хорохордина ЕА, Глазков СС, Хорохордин АМ, Губин АС. Контроль отверждения эпоксидной смолы по содержанию свободного бисфенола А методом ТСХ. *Аналитика и контроль*. 2017;21(2):135–143. DOI: 10.15826/analitika.2017.21.2.004.
9. Низина ТА, Артамонов ДА, Низин ДР, Андроничев ДО, Попова АИ. Влияние отвердителей на технологичность эпоксидных связующих и механические свойства полимеров на их основе. *Вестник Белгородского государственного технологического университета имени В. Г. Шухова*. 2017;9:19–24. DOI: 10.12737/article_59a93b08526561.66347013.
10. Jana S, Zhong W. FTIR study of ageing epoxy resin reinforced by reactive graphitic nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007;106(5):3555–3563. DOI: 10.1002/app.26925.
11. Chike KE, Myrick ML, Lyon RE, Angel SM. Raman and near-infrared studies of an epoxy resin. *Applied Spectroscopy*. 1993;47(10):1631–1635. DOI: 10.1366/0003702934334714.

Получена 22.01.2026 / исправлена 26.01.2026 / принята 27.01.2026.
Received 22.01.2026 / revised 26.01.2026 / accepted 27.01.2026.

УДК 542.973 + 544.526.2 + 535.243.2 + 546.57

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУР Ag/TiO₂/Ti

С. Е. МАКСИМОВ¹⁾, А. Д. СОННЫХ²⁾, Д. В. ЯКИМЧУК²⁾, Ш. И. МАМАТКУЛОВ³⁾,
О. А. ГАЛКИНА³⁾, А. В. БАГЛОВ^{1), 4)}, Л. С. ХОРОШКО^{1), 4)}

¹⁾Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, 220013, г. Минск, Беларусь

²⁾Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
ул. П. Бровки, 19, 220072, г. Минск, Беларусь

³⁾Институт материаловедения научно-производственного объединения
«Физика – Солнце» Академии наук Республики Узбекистан,
ул. Чингиза Айтматова, 26, 100084, г. Ташкент, Узбекистан

⁴⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Аннотация. Методом электрохимического осаждения из раствора нитрата серебра на титановой подложке с тонким слоем диоксида титана, полученного с помощью двухступенчатого химико-термического окисления, синтезирована гетероструктура Ag/TiO₂/Ti. По результатам исследования с применением сканирующей электронной микроскопии установлено, что серебро формируется на поверхности наноструктурированной пленки диоксида титана преимущественно в виде неупорядоченных сложных древовидных структур (дендритов) со средними размерами 1 × 8 мкм, при этом наблюдается образование зерен с тенденцией к кластеризации (размеры кластеров до 3,5 мкм). Металлическая природа серебряных структур подтверждена рентгеновским дифракционным анализом. Определена фотокаталитическая активность гетероструктуры Ag/TiO₂/Ti в отношении тестового загрязнителя родамина Б в водном растворе (концентрация 10 мг/л) при экспонировании ультрафиолетовым излучением (длина волны 365 нм). Показана плазменная активность гетероструктур с нижним порогом обнаружения красителя метиленового синего при концентрации 10⁻⁶ ммоль/л, активируемая зеленым лазером (длина волны 532 нм). Полученные гетероструктуры, сочетающие фотокаталитические и плазменные свойства, могут применяться для разработки проточных систем очистки и обеззараживания воды, а также для создания мультифункциональных подложек, необходимых

Образец цитирования:

Максимов СЕ, Сонных АД, Якимчук ДВ, Маматкулов ШИ, Галкина ОА, Баглов АВ, Хорошко ЛС. Синтез и свойства гетероструктур Ag/TiO₂/Ti. Журнал Белорусского государственного университета. Физика. 2026;1:64–71. EDN: TFXVVT

For citation:

Maksimov SE, Sonnykh AD, Yakimchuk DV, Mamatkulov SHI, Galkina OA, Baglov AV, Khoroshko LS. Synthesis and properties of Ag/TiO₂/Ti heterostructures. Journal of the Belarusian State University. Physics. 2026;1:64–71. Russian. EDN: TFXVVT

Авторы:

Сергей Евгеньевич Максимов – магистрант кафедры микро- и нанoeлектроники факультета радиотехники и электроники.
Алексей Дмитриевич Сонных – младший научный сотрудник лаборатории физики магнитных материалов.

Дмитрий Владимирович Якимчук – кандидат физико-математических наук, доцент; старший научный сотрудник лаборатории физики магнитных материалов.

Шавкат Исроилович Маматкулов – кандидат физико-математических наук; заведующий лабораторией multifunctional материалов.

Ольга Анатольевна Галкина – аспирантка. Научный руководитель – Ш. И. Маматкулов.

Алексей Викторович Баглов – научный сотрудник центра 4.11 «Нанoeлектроника и новые материалы» научно-исследовательской части¹⁾, старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории энергоэффективных материалов и технологий физического факультета⁴⁾.

Людмила Сергеевна Хорошко – кандидат физико-математических наук, доцент; ведущий научный сотрудник центра 4.11 «Нанoeлектроника и новые материалы» научно-исследовательской части¹⁾, ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории энергоэффективных материалов и технологий физического факультета⁴⁾.

Authors:

Sergey E. Maksimov, master's degree student at the department of micro- and nanoelectronics, faculty of radioengineering and electronics.

maksimov914@gmail.com

Aleksey D. Sonnykh, junior researcher at the laboratory of physics of magnetic materials.

alek.sonnykh@gmail.com

Dmitry V. Yakimchuk, PhD (physics and mathematics), docent; senior researcher at the laboratory of physics of magnetic materials.

dim2yakim@gmail.com

Shavkat I. Mamatkulov, PhD (physics and mathematics); head of the laboratory of multifunctional materials.

sh.mamatkulov@imssolar.uz

Olga A. Galkina, postgraduate student.

helga93rr@mail.ru

Aleksey V. Baglov, researcher at the centre 4.11 «Nanoelectronics and advanced materials» of R & D department^a and senior researcher at the laboratory of energy efficient materials and technologies, faculty of physics^d.

baglov@bsu.by

Liudmila S. Khoroshko, PhD (physics and mathematics), docent; leading researcher at the centre 4.11 «Nanoelectronics and advanced materials» of R & D department^a and leading researcher at the laboratory of energy efficient materials and technologies, faculty of physics^d.

l.s.khoroshko@yandex.by

для контроля разложения органических поллютантов в режиме реального времени и мониторинга фотохимических реакций на поверхности таких гетероструктур.

Ключевые слова: гетероструктуры; серебро; диоксид титана; фотокатализ; плазмонные структуры; бифункциональные структуры.

Благодарность. Исследование выполнено при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда и Министерства образования Республики Беларусь (проект T24MB-007, № гос. регистрации 20241326). Авторы выражают признательность М. А. Евсейчик (Диве) за помощь в получении экспериментальных образцов и проведении измерений.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF Ag/TiO₂/Ti HETEROSTRUCTURES

*S. E. MAKSIMOV^a, A. D. SONNYKH^b, D. V. YAKIMCHUK^b, Sh. I. MAMATKULOV^c,
O. A. GALKINA^c, A. V. BAGLOV^{a, d}, L. S. KHOROSHKO^{a, d}*

^aBelarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
6 P. Browki Street, Minsk 220013, Belarus

^bScientific and Practical Centre of the National Academy of Sciences of Belarus
for Materials Science, 19 P. Browki Street, Minsk 220072, Belarus

^cInstitute of Material Science, Scientific Production Association «Physics – Sun»,
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
2b Chingiz Aytmatov Street, Tashkent 100084, Uzbekistan

^dBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: A. V. Baglov (baglov@bsu.by)

Abstract. Ag/TiO₂/Ti heterostructure was fabricated by electrochemical deposition method from a silver nitrate solution onto a titanium substrate with a thin titanium dioxide layer obtained via two-step chemical-thermal oxidation. Scanning electron microscopy analysis revealed that silver forms on the surface of the nanostructured titanium dioxide film predominantly as disordered complex tree-like structures (dendrites) with average dimensions of 1 × 8 μm, in this case, the formation of grains with a tendency toward clustering (cluster sizes up to 3.5 μm) was also observed. The metallic nature of the silver structures was confirmed by X-ray diffraction analysis. The photocatalytic activity of the Ag/TiO₂/Ti heterostructure was determined with respect to the test contaminant rhodamine B in an aqueous solution (concentration 10 mg/L) upon exposure to ultraviolet radiation (wavelength 365 nm). The plasmonic activity of heterostructures with a lower detection threshold for the dye methylene blue at a concentration of 10⁻⁶ mmol/L when activated by a green laser (wavelength 532 nm) is shown. The obtained heterostructures, which combine photocatalytic and plasmonic properties, can be used to develop flow-through water purification and disinfection systems, as well as to create multifunctional substrates for real-time monitoring of organic pollutant degradation and for tracking photochemical reactions on the surface of such heterostructures.

Keywords: heterostructures; silver; titanium dioxide; photocatalysis; plasmonic structures; bifunctional structures.

Acknowledgements. The research was carried out with the financial support of the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research and the Ministry of Education of the Republic of Belarus (project T24MV-007, state registration No. 20241326). The authors are grateful to M. A. Yauseichyk (Diva) for assistance in obtaining experimental samples and conducting measurements.

Введение

В условиях усугубляющейся проблемы загрязнения окружающей среды активно развиваются инновационные экологичные методы очистки водных ресурсов и воздуха. Особое внимание уделяется фотокаталитическим технологиям, основанным на способности полупроводниковых материалов, в частности оксидов переходных металлов, инициировать окислительно-восстановительные реакции под воздействием излучения оптического диапазона. Фотокаталитические процессы могут обеспечить эффективное разложение широкого спектра загрязняющих веществ органической природы с образованием (в предельном случае) экологически безопасных конечных продуктов – воды и углекислого газа [1; 2]. Среди широкого разнообразия полупроводниковых материалов, используемых в качестве фотокатализаторов, диоксид титана (TiO₂) занимает лидирующую позицию, однако его практическое применение в роли фотокатализатора частично ограничено ввиду слабого поглощения в области видимого излучения и сравнительно быстрой рекомбинации носителей заряда. Сенсibilизация TiO₂ к излучению видимого диапазона является актуальной научной задачей, для решения которой прибегают к таким способам, как легирование TiO₂ ионами различных металлов и неметаллов, создание композитных структур с другими оксидами металлов

и углеродными материалами, формирование металлических микро- и наночастиц на поверхности TiO_2 [3]. Синтез гетероструктур типа Me/TiO_2 ($\text{Me} = \text{Ag}, \text{Au}, \text{Cu}$ и др.) также позволяет создавать плазмонно-активные функционализированные поверхности, применяемые в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света, усиленного поверхностью (*surface-enhanced Raman spectroscopy*, SERS) [4–7]. Наряду с повышением фотокаталитической активности TiO_2 гетероструктуры Me/TiO_2 являются перспективными для создания бифункциональных материалов, способных обеспечить детектирование изменения концентрации анализируемого вещества (аналита) в режиме реального времени, а также оценку эффективности протекания фотокаталитических процессов на поверхности данных структур, проводимую путем анализа спектров гигантского комбинационного рассеяния света. Интерес исследователей к плазмонно-активным материалам, возбуждаемым ультрафиолетовым (УФ) излучением, связан с потенциальной возможностью активации фотоиндуцированных реакций и одновременного мониторинга их протекания в режиме реального времени (в частности, проведения контролируемой антибактериальной обработки) [8; 9].

Цель настоящей работы – создание бифункциональных фотокаталитически активных и SERS-активных гетероструктур $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ одностадийным электрохимическим осаждением серебра на предокисленную титановую подложку, а также исследование морфологии, фотокаталитической и плазмонной активности полученных гетероструктур.

Материалы и методы исследования

Для получения фотокаталитически активных гетероструктур $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ применяли электрохимическое осаждение металлического серебра на поверхность пленки TiO_2/Ti , которая была получена предварительным химико-термическим окислением титановой фольги марки BT1-0 по методике, подробно описанной в работе [10]. В качестве источника ионов серебра использовали водный раствор нитрата серебра (AgNO_3) с концентрацией 2,5 ммоль/л [11–13]. Осаждение проводили в потенциостатическом режиме при напряжении 1 В в течение 3 мин при комнатной температуре в непрерывно перемешиваемом электролите. Перемешивание осуществляли с помощью лабораторной мешалки HS-Pro Digital (*Stegler*, Китай) с использованием магнитного якоря длиной 20 мм и скоростью перемешивания 500 об/мин. В качестве катода выступал образец TiO_2/Ti размером 10×25 мм, в качестве анода – платиновый электрод. После извлечения из электрохимической ячейки образец промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре.

Морфологию полученных гетероструктур исследовали с применением сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе EVO-10 (*Carl Zeiss*, Германия). Фазовый состав образцов определяли методом рентгеновского дифракционного анализа на дифрактометре Empyrean (*Malvern Panalytical*, Великобритания) в геометрии Брэгга – Брентано (θ – 2θ) с использованием CuK_α -излучения (длина волны 0,154 06 Å), фокусирующегося в диапазоне углов 40–120° с шагом 0,05°.

Исследование фотокаталитической активности сформированных гетероструктур $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ проводили в отношении тестового органического загрязнителя – красителя родамина Б в водном растворе (исходная концентрация 10 мг/л). Экспонирование раствора красителя с образцами осуществляли излучением ртутной УФ-лампы (длина волны 365 нм, мощность 8 Вт). Перед экспонированием образцы выдерживали в темноте в течение 30 мин для установления адсорбционного равновесия. Процент разложения красителя оценивали по изменению интенсивности максимума поглощения растворов после экспонирования по сравнению с таковой исходного раствора. Спектры поглощения регистрировали с применением спектрофотометра Proscan MC-122 (*SOL Instruments*, Беларусь) при комнатной температуре в диапазоне длин волн 400–700 нм с шагом сканирования 1 нм.

Плазмонные свойства исследовали с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) при комнатной температуре с использованием 3D-сканирующего лазерного комбинационного микроскопа-спектрометра Confotec MR-350 (*SOL Instruments*) с конфокальной оптической системой для точного позиционирования лазерного луча. В качестве источника возбуждения применяли твердотельный зеленый лазер с диодной накачкой, работающий на длине волны 532 нм. Пучок фокусировался с помощью объектива с увеличением $\times 40$, диаметр полученного пучка составлял ~ 1 мкм. Спектры записывали с использованием охлаждаемой CCD-камеры (*charge-coupled device camera*), применяли дифракционную решетку, имеющую 600 штрихов на 1 мм, с разрешением 3 см^{-1} . Время накопления сигнала для записи одного спектра составляло 30 с.

Результаты и их обсуждение

По данным СЭМ, морфология поверхности образцов $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ характеризуется наличием осажденных микрочастиц серебра и преобладанием неупорядоченных древовидных структур (дендритов) со средними размерами приблизительно 1×8 мкм (рис. 1). Также наблюдается формирование отдельных зерен серебра, имеющих тенденцию к агрегации с образованием кластеров размером 0,8–3,5 мкм. Разнообразие полученных поверхностных структур серебра обусловлено характеристиками исходной

подложки: вариативностью центров кристаллизации и неравномерностью зародышеобразования серебряных частиц на сетчато-игольчатой поверхности гетероструктуры TiO_2/Ti [10; 14]. Данные особенности процесса осаждения в условиях описываемого эксперимента позволяют получить образцы с развитой поверхностью и достаточным содержанием металла как для фотокаталитического применения (за счет сформированной гетероструктуры полупроводник – металл), так и для наблюдения плазмонных эффектов (так называемых горячих точек). В рамках настоящего исследования при регистрации спектров КРС выбирали области поверхности с металлическими структурами, размер которых был сопоставим с размером пучка лазерного излучения или был меньше его.

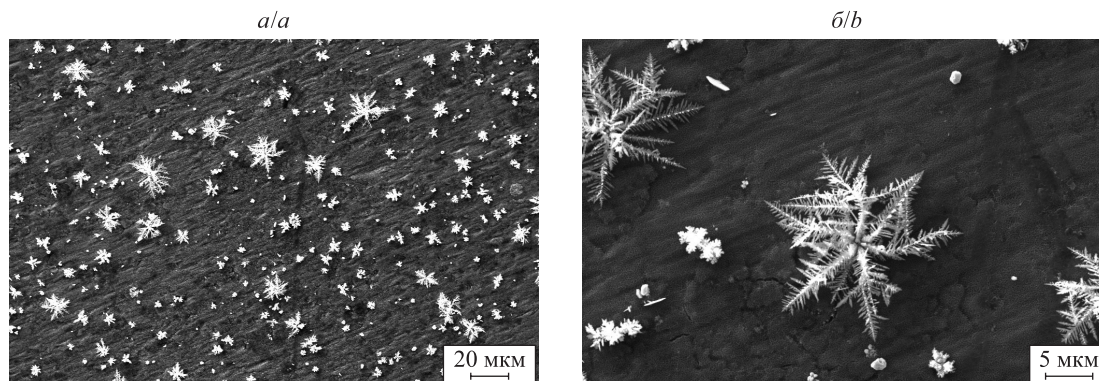


Рис. 1. Поверхностные структуры серебра (а) и дендриты (б) на подложке TiO_2/Ti
Fig. 1. Surface structures of silver (a) and dendrites (b) on TiO_2/Ti substrate

Результаты рентгеновского дифракционного анализа полученных гетероструктур $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ представлены на рис. 2. Для наиболее интенсивных пиков обозначены индексы соответствующих кристаллографических плоскостей, в то время как для малоинтенсивных пиков обозначения не приведены из-за статистической недостоверности их сигнала. Наиболее интенсивные рефлексы принадлежат металлическому титану (подложке) и металлическому серебру. Также наблюдаются рефлексы, связанные с TiO_2 в фазе анатаза (рефлексы в области значений 2θ равны $38,47^\circ$ и $51,69^\circ$) и фазе рутила (рефлексы в области значений 2θ равны $69,01^\circ$, $41,39^\circ$ и $76,55^\circ$), однако их интенсивность на 1,5–2,0 порядка ниже, что обусловлено толщиной оксида, составляющей несколько десятков нанометров [10]. Наличие металлического серебра в дендритах и зернах на поверхности оксидного слоя титана обуславливает появление равных $38,05^\circ$ и $77,15^\circ$ рефлексов в области значений 2θ (отражения от кристаллографических плоскостей (111) и (311) соответственно; JCPDS 04-0783), при этом в интенсивность рефлекса от плоскости (111) также вносят вклад пики анатаза (рефлексы в области значений 2θ равны $37,79^\circ$ и $38,57^\circ$) и металлического титана (рефлекс в области значений 2θ равен $38,39^\circ$). Идентифицируемые пики металлического титана (рефлексы в области значений 2θ равны $52,78^\circ$ и $70,58^\circ$) и его оксидных фаз при наличии металлического серебра свидетельствуют о сохранении исходного фазового состава гетероструктуры TiO_2/Ti при электрохимическом осаждении серебра по выбранной методике [10; 15].

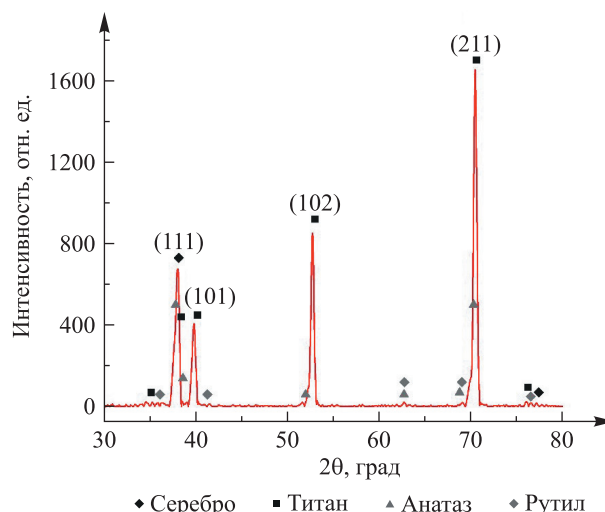


Рис. 2. Дифрактограмма гетероструктуры $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$
Fig. 2. Diffractogram of $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ heterostructure

За время экспонирования деструкции подвергается до 18 % красителя родамина Б, что в совокупности с малой площадью (100 мм^2) исследуемой гетероструктуры $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ свидетельствует о довольно высокой фотокаталитической активности полученных образцов (рис. 3, а; графики, соответствующие контролю и $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ (без облучения), демонстрируют изменение концентрации красителя в исходном растворе под действием УФ-излучения без использования фотокатализатора и в присутствии гетероструктуры $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ в темновом режиме (общая для всех образцов область выдержки обозначена серым цветом) соответственно). В отсутствие УФ-излучения для образца $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ после установления адсорбционного равновесия не наблюдается значимое снижение концентрации красителя: за 60 мин в темновом режиме концентрация родамина Б изменяется менее чем на 1 % в рамках адсорбции (десорбции) на поверхности образца (см. рис. 3, а, график, соответствующий $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ (без облучения)).

Исследование фотокаталитической активности полученных гетероструктур показывает снижение интенсивности поглощения в растворах после экспонирования, а следовательно, уменьшение концентрации красителя в растворе (см. рис. 3). За время экспонирования раствора происходят смещение максимума поглощения в сторону меньших длин волн (с 554 до 550 нм) и сглаживание дополнительной полосы в области 530–540 нм (см. рис. 3, б) с одновременным снижением интенсивности. Наблюдаемые изменения обусловлены многостадийным процессом деструкции родамина Б активными формами кислорода [16; 17]. Гипсохромный эффект (сдвиг максимума поглощения в область меньших длин волн) обуславливается дезилированием молекулы родамина Б, а снижение интенсивности – последующей деколоризацией деалкилированной молекулы родамина Б за счет расщепления ксантенового кольца. Дальнейшее разложение молекулярных фрагментов не фиксируется методом оптической спектроскопии поглощения.

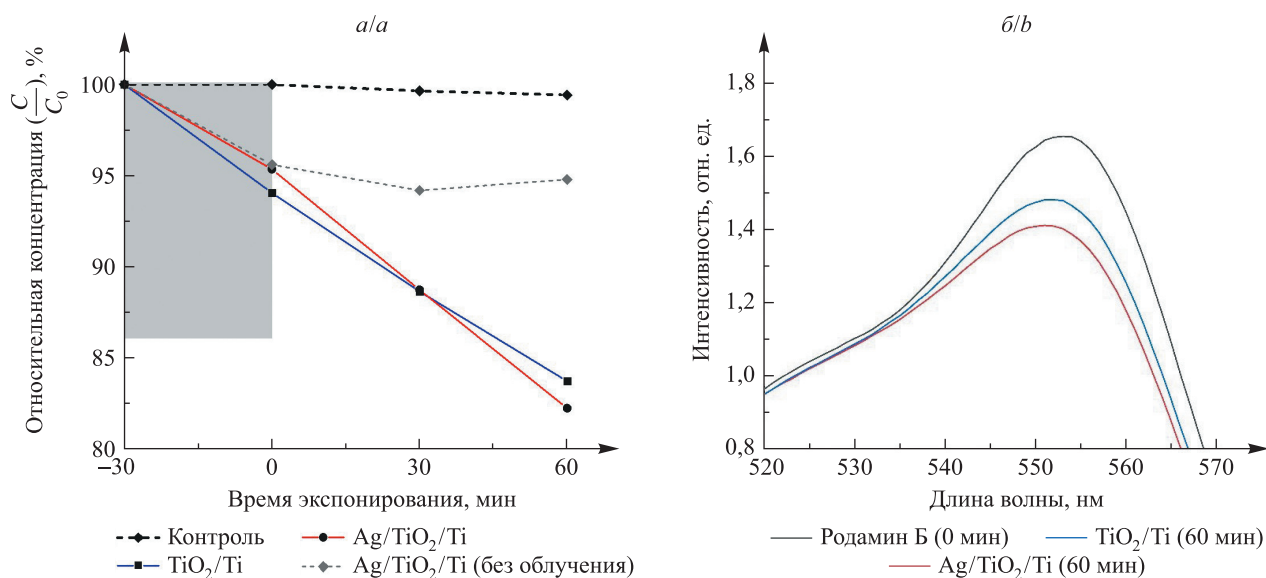


Рис. 3. Кинетика снижения относительной концентрации родамина Б (а) и спектры поглощения этого красителя (б) в водных растворах при экспонировании УФ-излучением (длина волны 365 нм) в присутствии образцов TiO_2/Ti и $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$

Fig. 3. Kinetics of the decrease in the relative concentration of rhodamine B (a) and the absorption spectra of this dye (b) in aqueous solutions upon exposure to ultraviolet radiation (wavelength 365 nm) in the presence of TiO_2/Ti and $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ samples

По результатам спектроскопии КРС, полученные гетероструктуры $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ демонстрируют возможность детектирования малых концентраций метиленового синего в водных растворах (рис. 4), чувствительность подложки характеризуется нижним порогом обнаружения, соответствующим концентрации красителя 10^{-6} ммоль/л. Основные регистрируемые пики относятся к следующим характерным колебаниям структуры молекулы метиленового синего: скелетной деформации $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ (449 см^{-1}), внеплоскостному изгибанию $\text{C}-\text{H}$ (669 см^{-1}), внутривплоскостному изгибанию $\text{C}-\text{H}$ (772 ; 949 ; 1040 и 1154 см^{-1}), внутривплоскостной деформации цикла $\text{C}-\text{H}$ (1302 и 1326 см^{-1}), симметричному растяжению $\text{C}-\text{N}$ (1396 см^{-1}), асимметричным растяжениям $\text{C}-\text{N}$ (1436 см^{-1}) и $\text{C}-\text{C}$ (1501 см^{-1}), колебанию цикла $\text{C}-\text{C}$ (1626 см^{-1}) [18].

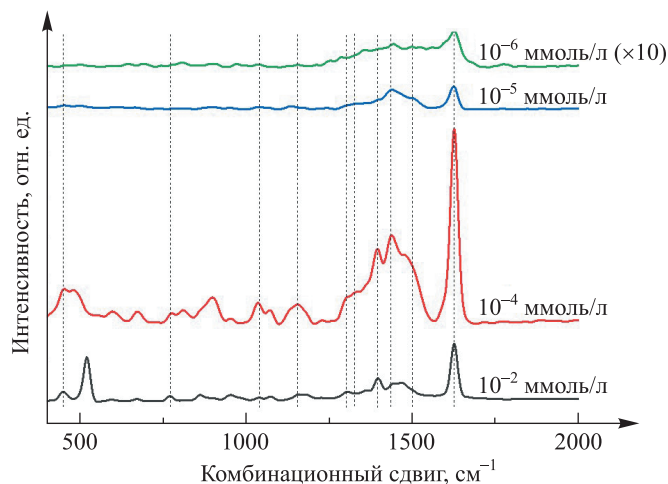


Рис. 4. Спектры КРС гетероструктур Ag/TiO₂/Ti, полученные при концентрациях метиленового синего 10⁻⁶; 10⁻⁵ и 10⁻⁴ ммоль/л, а также спектр КРС монокристаллического кремния, полученный при концентрации метиленового синего 10⁻² ммоль/л.

Штриховыми линиями обозначены положения зарегистрированных эталонных пиков КРС красителя

Fig. 4. Raman spectra of Ag/TiO₂/Ti heterostructures obtained at methylene blue concentrations of 10⁻⁶; 10⁻⁵ and 10⁻⁴ mmol/L, as well as the Raman spectrum of single-crystal silicon obtained at a methylene blue concentration of 10⁻² mmol/L.

Dashed lines indicate the positions of the registered reference Raman peaks of the dye

Наблюдаемый предел детектирования метиленового синего является сопоставимым с результатами, полученными для различных форм-факторов структур TiO₂, содержащих серебро [19–24]. Сравнительный анализ представлен в таблице.

**Пределы обнаружения красителя метиленового синего
для различных материалов на основе титана и серебра**

**Detection limits of methylene blue dye
for various materials based on titanium and silver**

Образец	Предел детектирова- ния, ммоль/л	Источник
Гетероструктура игольчатый TiO ₂ – электрохимически осажденное серебро	10 ⁻⁶	Данная статья
Нановолокна поликапролактона, модифицированные наночастицами TiO ₂ – Ag	10 ⁻⁵	[19]
Нанотрубки TiO ₂ , модифицированные наночастицами серебра	10 ⁻³	[20]
Гетероструктура типа «ядро – оболочка – спутник Ag@TiO ₂ @Ag»	10 ⁻⁷	[21]
Наностержни титана, декорированные серебром	1,5 · 10 ⁻³	[22]
Нанопризмы серебра на TiO ₂	10 ⁻⁹	[23]
Нанотрубки с «нанотравой» TiO ₂ , покрытые серебром	10 ⁻⁹	[24]

Граница раздела металл – оксидный полупроводник может локализовать и стабилизировать кислородные вакансии, что и приводит к усилению сигнала КРС, облегчая перенос заряда между фотооблучаемой оксидной полупроводниковой пленкой, декорированной металлическими наноструктурами, и молекулами аналита, как показано в работе [25]. Так, фотогенерированные электроны в TiO₂ и «горячие» электроны, инжектированные из наноструктур серебра, на поверхности наноструктурированного анатаза, содержащего кислородные вакансии, повышают фотокаталитические свойства, облегчая перенос заряда к молекулам реагента. В исследуемых гибридных подложках металл – оксидный полупроводник увеличение плотности электронов и наличие плазмонной природы металлических наноструктур способствуют усилению сигнала КРС от молекул аналита. В данном случае образование кислородных вакансий в ходе синтеза подложек TiO₂ [26] позволяет усилить рамановский сигнал молекул красителя посредством переноса

заряда между облучаемой пленкой TiO_2 и молекулами аналита через металлические наноструктурированные включения серебра. Положительное влияние на чувствительность гетероструктур оказывают кристалличность и однородность плазмонно-активного материала – серебра (см. таблицу). Для полученной гетероструктуры $\text{Ag/TiO}_2/\text{Ti}$ наблюдались незначительные различия (до 2 раз) при измерениях в разных точках образца, что обусловлено разницей в размере и форме частиц серебра. Предлагаемая авторами методика синтеза является сравнительно простой при сопоставимых пределах обнаружения тестового красителя. Вместе с тем она позволяет управлять конфигурациями поверхностных серебряных включений, что выступает задачей дальнейших исследований.

Заключение

Методом электрохимического осаждения успешно синтезирована гибридная гетероструктура $\text{Ag/TiO}_2/\text{Ti}$, сочетающая металлические наноструктуры серебра с нанокристаллическим оксидным слоем титана. Установлено, что осажденное серебро формирует развитую поверхность в виде дендритов и кластеризованных зерен микрометрового диапазона размеров. Рентгенофазовый анализ подтвердил кристаллическую природу и металлическое состояние серебра, а также сохранение фазового состава подложки TiO_2/Ti (фазы анатаза и рутила) в ходе синтеза.

Гетероструктура продемонстрировала выраженную фотокаталитическую активность в реакции деградации красителя родамина Б под УФ-излучением (длина волны 365 нм), что обусловлено образованием эффективной контактной области полупроводник – металл, облегчающей разделение фотогенерированных носителей заряда. Также выявлена способность гетероструктур $\text{Ag/TiO}_2/\text{Ti}$ выступать в качестве активного субстрата для детектирования малых количеств органических молекул (для метиленового синего порог обнаружения составляет 10^{-6} ммоль/л) методом рамановской спектроскопии, усиленной поверхностными плазмонами. Данный эффект объясняется синергическим взаимодействием факторов: локализацией «горячих» электронов от плазмонных наноструктур серебра и наличием кислородных вакансий в TiO_2 , что облегчает перенос заряда к молекулам аналита.

Полученные бифункциональные гетероструктуры, сочетающие фотокаталитические и плазмонные свойства, могут быть использованы для разработки проточных систем очистки воды с возможностью отслеживания концентрации загрязнителя, а также для создания сенсорных платформ для мониторинга фотохимических процессов и детектирования химических соединений в реальном времени.

Библиографические ссылки

1. Xing Z, Zhang J, Cui J, Yin J, Zhao T, Kuang J, et al. Recent advances in floating TiO_2 -based photocatalysts for environmental application. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018;225:452–467. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.12.005.
2. Bai S, Jiang J, Zhang Q, Xiong Y. Steering charge kinetics in photocatalysis: intersection of materials syntheses, characterization techniques and theoretical simulations. *Chemical Society Reviews*. 2015;44(10):2893–2939. DOI: 10.1039/c5cs00064e.
3. Mulus DAS, Permana MD, Deawati Y, Rakhmawaty Eddy D. A current review of TiO_2 thin films: synthesis and modification effect to the mechanism and photocatalytic activity. *Applied Surface Science Advances*. 2025;27:100746. DOI: 10.1016/j.apsadv.2025.100746.
4. Li R, Tian L, Zhou Q. Impact of titanium dioxide (TiO_2) modification on its application to pollution treatment – a review. *Catalysts*. 2020;10(7):804. DOI: 10.3390/catal10070804.
5. Ijaz M, Zafar M. Titanium dioxide nanostructures as efficient photocatalyst: progress, challenges and perspective. *International Journal of Energy Research*. 2021;45(3):3569–3689. DOI: 10.1002/er.6079.
6. Thongpool V, Phunpeok A, Jaiyen S, Sornkwan T. Synthesis and photocatalytic activity of copper and nitrogen co-doped titanium dioxide nanoparticles. *Results in Physics*. 2020;16:102948. DOI: 10.1016/j.rinp.2020.102948.
7. Borges J, Ferreira CG, Fernandes JPC, Rodrigues MS, Proença M, Apreutesei M, et al. Thin films of Ag – Au nanoparticles dispersed in TiO_2 : influence of composition and microstructure on the LSPR and SERS responses. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2018;51(20):205102. DOI: 10.1088/1361-6463/aabc49.
8. Yadav Sh, Talaikis M, Ryabchikov YuV, Ziegler M, Niaura G, Deckert-Gaudig T, et al. Copper-based multiwavelength UV surface enhanced Raman spectroscopy. *Advanced Optical Materials*. 2025;13(18):70005. DOI: 10.1002/adom.70005.
9. Sun N, Huang B, Lv Z, Ran N, Gan Y, Zhang J. UV-catalyzed TiO_2 -based optofluidic SERS chip for three online strategies: fabrication, detection, and self-cleaning. *Analytical Chemistry*. 2024;96(22):9104–9112. DOI: 10.1021/acs.analchem.4c00657.
10. Евсейчик МА, Хорошко ЛС, Гаглоева ДИ, Хубежов СА, Баглов АВ, Макоед ИИ и др. Синтез и фотокаталитическая активность гетероструктур TiO_2/Ti . *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2024;3:17–24. EDN: RJKHKS.
11. Jovanović Ž, Stojkowska J, Obradović B, Mišković-Stanković V. Alginate hydrogel microbeads incorporated with Ag nanoparticles obtained by electrochemical method. *Materials Chemistry and Physics*. 2012;133(1):182–189. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2012.01.005.
12. Sharma DK, Ott A, O’Mullane AP, Bhargava SK. The facile formation of silver dendritic structures in the absence of surfactants and their electrochemical and SERS properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011;386:98–106. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2011.07.001.
13. Jing C, Fang Y. Simple method for electrochemical preparation of silver dendrites used as active and stable SERS substrate. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007;314(1):46–51. DOI: 10.1016/j.jcis.2007.05.041.
14. Yakimchuk DV, Prigodich UV, Demyanov SE, Ustarroz J, Terryn H, Baert K, et al. Growth mechanism study of silver nanostructures in a limited volume. *Materials Chemistry and Physics*. 2022;283:126016. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.126016.

15. Percivalle NM, Carofiglio M, Hernández S, Cauda V. Ultra-fast photocatalytic degradation of rhodamine B exploiting oleate-stabilized zinc oxide nanoparticles. *Discover Nano*. 2024;19(1):126. DOI: 10.1186/s11671-024-04077-7.
16. Oladoye PO, Kadhon M, Khan I, Aziz KHH, Alli YaA. Advancements in adsorption and photodegradation technologies for rhodamine B dye wastewater treatment: fundamentals, applications, and future directions. *Green Chemical Engineering*. 2024;5(4):440–460. DOI: 10.1016/j.gce.2023.12.004.
17. Shondo J, Veziroglu S, Tjardts T, Sarwar TB, Mishra YK, Faupel F, et al. Nanoscale synergetic effects on Ag – TiO₂ hybrid substrate for photoinduced enhanced Raman spectroscopy (PIERS) with ultra-sensitivity and reusability. *Small*. 2022;18(50):2203861. DOI: 10.1002/sml.202203861.
18. Horta I, Neto NFA, Kito LT, Miranda F, Thim G, Pereira ALJ, et al. Ultra-trace monitoring of methylene blue degradation via AgNW-based SERS: toward sustainable advanced oxidation water treatment. *Sustainability*. 2025;17:4448. DOI: 10.3390/su17104448.
19. Karagoz S, Kiremitler NB, Sakir M, Salem S, Onses MS, Sahmetlioglu E, et al. Synthesis of Ag and TiO₂ modified polycaprolactone electrospun nanofibers (PCL/TiO₂–Ag NFs) as a multifunctional material for SERS, photocatalysis and antibacterial applications. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2020;188:109856. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2019.109856.
20. Zhai H, Zhu C, Wang X, Yuan Y, Tang H. Arrays of Ag-nanoparticles decorated TiO₂ nanotubes as reusable three-dimensional surface-enhanced Raman scattering substrates for molecule detection. *Frontiers in Chemistry*. 2022;10:992236. DOI: 10.3389/fchem.2022.992236.
21. Cheng H, Luo K, Wen X, Yang J, Li J. AgTNP@TiO₂@Ag core-satellite composites for sensitive sensing and *in situ* monitoring photodegradation of organic dyes by portable Raman spectrometer. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2024;306:123562. DOI: 10.1016/j.saa.2023.123562.
22. Yussuf NAM, Li J, Jung YJ, Huang H. Design of high SERS sensitive substrates based on branched Ti nanorods. *Scientific Reports*. 2022;12(1):11631. DOI: 10.1038/s41598-022-15875-3.
23. Ziad R, Columbus S, Elgamouz A, Daoudi K, Kawde A-N, Ramachandran K, et al. Multi-functional silver nanoprism-titanium dioxide hybrid nanoarrays for trace-level SERS sensing and photocatalytic removal of hazardous organic pollutants. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2023;297:122701. DOI: 10.1016/j.saa.2023.122701.
24. Kadir M, Nemkayeva R, Baigarinova G, Alpysbayeva B, Assembayeva A, Smirnov V. SERS-active substrates based on Ag-coated TiO₂ nanotubes and nanograss. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2023;145:115499. DOI: 10.1016/j.physe.2022.115499.
25. Li L, Song L, Zhu L, Yan Z, Cao X. Black TiO_{2-x} with stable surface oxygen vacancies as the support of efficient gold catalysts for water-gas shift reaction. *Catalysis Science & Technology*. 2018;8:1277–1287. DOI: 10.1039/C7CY02429K.
26. Лучинский ГП. *Химия титана*. Москва: Химия; 1971. 471 с.

Получена 21.01.2026 / исправлена 28.01.2026 / принята 29.01.2026.
Received 21.01.2026 / revised 28.01.2026 / accepted 29.01.2026.

СОДЕРЖАНИЕ

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

<i>Ануфрик С. С., Анучин С. Н., Курьян Н. Н., Валько Н. Г.</i> Морфология наночастиц никеля, цинка, меди и кобальта, синтезированных при лазерной абляции гальванических мишеней под водой.....	4
<i>Скакун В. В., Апанасович В. В.</i> Оценка концентрации и яркости молекул на основе управляемого изменения интенсивности флуоресценции.....	13
<i>Ермалицкая К. Ф., Марковская А. В., Щерба У. К.</i> Двухимпульсная лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия функциональных покрытий на основе галлия.....	26

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

<i>Шепелевич В. Г., Кляузо А. С., Гольцев М. В.</i> Структура и микротвердость сплава Zn – 2 мас. % Вi.....	35
<i>Демидович С. А., Юник А. Д., Козодоев С. В., Ковальчук Н. С., Демидович А. Г.</i> Получение пленок нитрида кремния для формирования диэлектрических и пассивирующих слоев в высоковольтных GaN-транзисторах.....	44
<i>Пархоменко И. Н., Власукова Л. А., Парфимович И. Д., Камышан А. С.</i> Влияние термоциклирования и ультрафиолетового облучения на эпоксидные полимеры: роль графенового наполнителя.....	53
<i>Максимов С. Е., Сонных А. Д., Якимчук Д. В., Маматкулов Ш. И., Галкина О. А., Баглов А. В., Хорошко Л. С.</i> Синтез и свойства гетероструктур Ag/TiO ₂ /Ti.....	64

CONTENTS

OPTICS AND SPECTROSCOPY

<i>Anufriuk S. S., Anuchin S. N., Kurian N. N., Valko N. G.</i> Morphology of nickel, zinc, copper and cobalt nanoparticles synthesised by laser ablation of galvanic targets underwater.....	4
<i>Skakun V. V., Apanasovich V. V.</i> Estimation of molecular concentration and brightness based on controlled attenuation of fluorescence intensity.....	13
<i>Ermalitskaia K. F., Markovskaia A. V., Shcherba U. K.</i> Double-pulse laser atomic emission spectroscopy of gallium-based functional coatings.....	26

CONDENSED STATE PHYSICS

<i>Shepelevich V. G., Kliauzo A. S., Goltsev M. V.</i> Structure and microhardness of Zn – 2 wt. % Bi alloy.....	35
<i>Demidovich S. A., Yunik A. D., Kozodoev S. V., Kovalchuk N. S., Demidovich A. G.</i> Fabrication of silicon nitride films for forming dielectric and passivating layers in high-voltage GaN transistors.....	44
<i>Parkhomenko I. N., Vlasukova L. A., Parfimovich I. D., Kamysan A. S.</i> Effect of thermal cycling and ultraviolet irradiation on epoxy polymers: the role of graphene filler.....	53
<i>Maksimov S. E., Sonnykh A. D., Yakimchuk D. V., Mamatkulov Sh. I., Galkina O. A., Baglov A. V., Khoroshko L. S.</i> Synthesis and properties of Ag/TiO ₂ /Ti heterostructures.....	64

Журнал включен Высшей аттестационной комиссией Республики Беларусь в Перечень научных изданий для опубликования результатов диссертационных исследований по техническим (экспериментальная и прикладная физика; микро- и наноэлектроника) и физико-математическим наукам.

Журнал включен в библиографическую базу данных научных публикаций «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ), China National Knowledge Infrastructure.

**Журнал Белорусского
государственного университета. Физика.
№ 1. 2026**

Учредитель:
Белорусский государственный университет

Юридический адрес: пр. Независимости, 4,
220030, г. Минск, Республика Беларусь.

Почтовый адрес: пр. Независимости, 4,
220030, г. Минск, Республика Беларусь.

Тел. (017) 259-72-34, (017) 259-72-38.

E-mail: jphys@bsu.by

URL: <https://journals.bsu.by/index.php/physics>

«Журнал Белорусского государственного
университета. Физика» издается с января 1969 г.
До 2017 г. выходил под названием «Вестник БГУ.
Серия 1, Физика. Математика. Информатика»
(ISSN 1561-834X).

Редакторы *М. Д. Баранова, О. А. Семенец*
Технические редакторы *М. А. Панкратова,*
А. Р. Голик
Корректор *Л. А. Меркуль*

Подписано в печать 30.01.2026.
Тираж 25 экз.

© БГУ, 2026

**Journal
of the Belarusian State University. Physics.
No. 1. 2026**

Founder:
Belarusian State University

Registered address: 4 Niezaliezhnasci Ave.,
Minsk 220030, Republic of Belarus.

Correspondence address: 4 Niezaliezhnasci Ave.,
Minsk 220030, Republic of Belarus.

Tel. (017) 259-72-34, (017) 259-72-38.

E-mail: jphys@bsu.by

URL: <https://journals.bsu.by/index.php/physics>

«Journal of the Belarusian State University. Physics»
published since January, 1969.
Until 2017 named «Vestnik BGU.
Seriya 1, Fizika. Matematika. Informatika»
(ISSN 1561-834X).

Editors *M. D. Baranova, O. A. Semenets*
Technical editors *M. A. Pankratova,*
A. R. Golik
Proofreader *L. A. Merkul'*

Signed print 30.01.2026.
Edition 25 copies.

© BSU, 2026