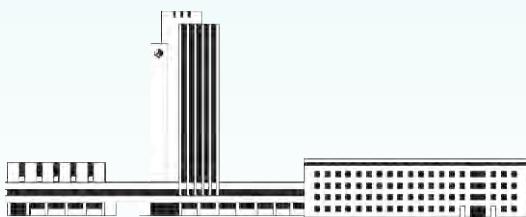


НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

**Nanosistemi,
Nanomateriali,
Nanotehnologii**

**ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ТОМ 17, ВИПУСК 2, 2019**



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ



НАНОСИСТЕМИ
НАНОМАТЕРІАЛИ
НАНОТЕХНОЛОГІЇ

NANOSYSTEMS
NANOMATERIALS
NANOTECHNOLOGIES

Засновник: ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ
Видавець: ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ

«НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ» ♦ ‘NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTECHNOLOGII’
Щоквартальний збірник наукових праць ♦ Quarterly Collected Scientific Transactions

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

B. A. Татаренко	головний редактор, чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
B. M. Мордюк	заступник головного редактора, д.ф.-м.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
B. V. Лізунов	відповідальний секретар редколегії, д.ф.-м.н., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
M. Я. Валах	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т фізики напівпровідників ім. В. Е. Лашкарьова НАН України
P. П. Горбик	д.ф.-м.н., проф., Ін-т хімії поверхні ім. О. Чуйка НАН України
B. O. Зажигалов	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т корбії та проблем ендоекології НАН України
B. Зайді	кандидат фізичних наук, факультет науک про матерія, Ун-т Батік 1 Хаджі Лахдар, Батік, Алжир
B. L. Карбівський	д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
B. P. Кладко	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т фізики напівпровідників ім. В. Е. Лашкарьова НАН України
O. A. Кордюк	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., с.н.с., Київський академічний ун-т
C. O. Котречко	д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
M. P. Кулиш	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Київський національний ун-т імені Тараса Шевченка МОН України
B. I. Лев	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т теоретичної фізики ім. М. Боголюбова НАН України
C. Г. Лень	д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Ю. А. Малєтін	д.х.н., с.н.с., Ін-т корбії та проблем ендоекології НАН України
B. B. Молодкін	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
B. С. Панарін	д.т.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
R. P. Панчук	д.б.н., Ін-т біології клітини НАН України
B. I. Пехньо	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т загальні та неорганічні хімії ім. В. І. Вернадського НАН України
O. D. Погребняк	д.ф.-м.н., проф., Сумський держ. ун-т МОН України
Ю. I. Прилуцький	д.ф.-м.н., проф., ННІ «Ін-т біології та медицини» Київського нац. ун-ту імені Тараса Шевченка МОН України
B. A. Прокопенко	д.т.н., с.н.с., Ін-т біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України
O. A. Пуд	д.х.н., проф., Ін-т біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України
T. M. Радченко	д.ф.-м.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
П. Є. Стрижак	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
B. Й. Сугаков	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т ядерних досліджень НАН України
L. F. Суходуб	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Сумський держ. ун-т МОН України
B. M. Уваров	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
O. M. Файнлейб	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т хімії високомолекулярних сполук НАН України
Д. О. Харченко	д.ф.-м.н., проф., Ін-т прикладної фізики НАН України

EDITORIAL BOARD

V. A. Tatarenko	<i>Editor in Chief,</i> Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
B. M. Morduk	<i>Associate Editor,</i> Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
V. V. Lizunov	<i>Executive Managing Editor,</i> Dr. Sci. (Phys.-Math.), G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
M. Ya. Valakh	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., V.Ye. Lashkaryov Inst. of Semiconductor Physics of the N.A.S. of Ukraine
P. P. Gorbyk	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., O.O. Chuiko Inst. of Surface Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
V. O. Zazhigalov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Inst. of Sorption and Problems of the Endoecology of the N.A.S. of Ukraine
Beddad Zaidi	Docteur en Physique, Faculté des sciences de la matière, Université Batna 1 Hadj Lakhdar, Batna, Algérie
V. L. Karbivskyy	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
V. P. Kladko	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., V.Ye. Lashkaryov Inst. of Semiconductor Physics of the N.A.S. of Ukraine
O. A. Kordyuk	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, Kyiv Academic Univ.
S. O. Kotrechko	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
M. P. Kulish	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Taras Shevchenko Natl. Univ. of Kyiv of the Ministry of Education and Science of Ukraine
B. I. Lev	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., M.M. Bogolyubov Inst. for Theoretical Physics of the N.A.S. of Ukraine
E. G. Len	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
Yu. A. Maletin	Dr. Sci. (Chem.), Sr. Researcher, Inst. of Sorption and Problems of Endoecology of the N.A.S. of Ukraine
V. B. Molodkin	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
V. Ye. Panarin	Dr. Sci. (Tech.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
R. R. Panchuk	Dr. Sci. (Biol.), Inst. of Cell Biology of the N.A.S. of Ukraine
V. I. Pekhno	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., V.I. Vernadsky Inst. of General and Inorganic Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
O. D. Pogrebnyak	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine
Yu. I. Prylutskyy	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., NSC Inst. of Biology and Medicine of the Taras Shevchenko Natl. Univ. of Kyiv of the Ministry of Education and Science of Ukraine
V. A. Prokopenko	Dr. Sci. (Tech.), Senior Researcher F.D. Ovcharenko Inst. of Biocolloidal Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
O. A. Pud	Dr. Sci. (Chem.), Prof., V.P. Kukhar Inst. of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the N.A.S. of Ukraine
T. M. Radchenko	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
P. E. Strizhak	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., L.V. Pisarzhevsky Inst. of Physical Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
V. J. Sugakov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., Inst. of Nuclear Research of the N.A.S. of Ukraine
L. F. Sukhodub	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine
V. M. Uvarov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
O. M. Fainleib	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Inst. of Chemistry of Macromolecular Compounds of the N.A.S. of Ukraine
D. O. Kharchenko	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Inst. of Applied Physics of the N.A.S. of Ukraine

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова

**НАНОСИСТЕМИ,
НАНОМАТЕРІАЛИ,
НАНОТЕХНОЛОГІЇ**

**ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ТОМ 17, ВИПУСК 2**



**РВВ ІМФ
КИЇВ — 2019**

УДК 536:669

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ / Щоквартальний збірник наукових праць / Том 17, вип. 2. — Київ: РВВ ІМФ, 2019. — XVI с. + 184 с.

У збірнику наведено оригінальні та оглядові статті за результатами робіт, виконаних у рамках досліджень за напрямом «Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій». Основну увагу приділено розгляду проблемних питань нанофізики, наноелектроніки, особливостей будови наноструктурованих матеріалів, з'ясуванню їхніх електричних, термічних, механічних, реологічних і хімічних властивостей, поверхневих явищ і самоорганізації. Представлено результати фабрикації, оброблення, тестування й аналізування нанорозмірних частинок, наномасштабних структур і багатофункціональних наноматеріалів технічного та біомедичного призначення в умовах впливу зовнішніх чинників. Розглянуто особливості технологій одержання, діагностики та характеризації наносистем.

Статті друкуються мовами оригіналів.

Збірник розраховано на наукових працівників, інженерів, викладачів ВНЗ, аспірантів і студентів відповідних спеціальностей.

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

*М. Я. Валах, П. П. Горбик, В. О. Зажигалов, Б. Зайді, В. Л. Карбівський,
В. П. Кладъко, О. А. Кордюк, С. О. Котречко, М. П. Куліш, Б. І. Лев, Є. Г. Лень,
В. В. Лізунов (відповідальний секретар), Ю. А. Малетін, В. Б. Молодкін,
Б. М. Мордюк (заступник головного редактора), В. Є. Панаарін, Р. Р. Панчук,
В. І. Пехньо, О. Д. Погребняк, Ю. І. Прилуцький, В. А. Прокопенко, О. А. Пуд,
Т. М. Радченко, П. Є. Стрижак, В. Й. Сугаков, Л. Ф. Суходуб,
В. А. Татаренко (головний редактор), В. М. Уваров, О. М. Файнлейб,
Д. О. Харченко*

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ЗАСНОВАНИЙ У ЖОВТНІ 2003 р.

Том 17, вип. 2; 2019 р.

ЗМІСТ

Редакційні об'яви		
	Інформація для передплатників	VII
	Інформація для авторів	IX
	Видавнича етика	XIII
	Фізика нанотранзисторов: рассеяние электронов и модель прохождения MOSFET <i>Ю. А. КРУГЛЯК</i>	225
	Фізика нанотранзисторов: объединение модели прохождения и модели виртуального истока — модель MVS-прохождения <i>Ю. А. КРУГЛЯК</i>	255
	Електронні властивості гібридного композиту на наноцелюлоза/графеноподібний ZnO із першоприципних обчислень <i>А. В. ЗДЕЩИЦ, Р. М. БАЛАБАЙ</i>	283
	Synthesis, Structural, Morphological, Electrical, and Electrochemical Properties of Ni(OH) ₂ /Reduced Graphene Oxide Composite Materials <i>V. M. BOICHUK, Kh. V. BANDURA, V. O. KOTSYUBYNSKY, I. P. YAREMIY, and S. V. FEDORCHENKO</i>	299
	Вплив окисленого графену на механічні властивості поліепоксидних композитів та їхню стійкість до агресивних середовищ <i>Д. Л. СТАРОКАДОМСЬКИЙ, Н. В. СІГАРЬОВА, С. В. ШУЛЬГА, Л. М. КОХТИЧ, Н. М. МОШКІВСЬКА, А. А. НІКОЛАЙЧУК, О. О. ТКАЧЕНКО, М. М. РЕШЕТНИК</i>	311
	Quantum Nature of Stability Mechanisms of Calcium Apatite Structure <i>L. I. KARBOVSKA, V. L. KARBIVSKYY, N. A. KURGAN, A. O. ROMANSKY, O. Ya. KUZNETSOVA, and A. P. SOROKA</i>	321
	Studying Solid Solutions of Substitution of Pb with Sm in	

Lead-Sodium Apatite Structure <i>Mohammed A. B. ABDUL JABAR</i>	343
Features of Deposition and Formation of the Structure of Y ₂ O ₃ :Eu Thin Films Obtained by Radio-Frequency Sputtering <i>O. M. BORDUN, I. O. BORDUN, I. I. KUKHARSKYI, I. I. MEDVID, Zh. Ia. TSAPOVSKA, and D. S. LEONOV</i>	353
Time Dependence on Magnetic Properties of Nanomaterial Manganese-Zinc Ferrite (Mn _{0.8} Zn _{0.2} Fe ₂ O ₄) by Co- Precipitation Method <i>Djoko KUSTONO, Poppy PUSPITASARI, WAHONO, Aris SANDY SETYA ANANDA, Maizatul SHIMA SHAHARUN, and Alieff MUHAMMAD</i>	361
Оценка эффективности нанопористого материала, полученного активированием кофейного шлама <i>Н. В. СЫЧ, С. И. ТРОФИМЕНКО, Н. Н. ЦЫБА, В. М. ВИКАРЧУК, Л. А. КУПЧИК, М. Ф. КОВТУН, А. КЛУНКО</i>	371
Effective Atomic Charges on Carbon Atoms in C–H Bonds are Reliable Predictors of Reactivity of Alcohols in Hydrogen-Abstraction Reactions <i>Viktoria Yu. TSUBER, Yuliya B. NIKOZIAT, Larysa M. KOPANTSEVA, Lyubov K. ISHCHEYKINA, and Olena D. IVASHCHENKO</i>	381
Динаміка скорочення <i>musculus soleus</i> щурів за хронічної алкогользації і терапевтичної дії водорозчинних C ₆₀ -фуллеренів <i>Д. М. НОЗДРЕНКО, О. П. МОТУЗЮК, К. І. БОГУЦЬКА, В. Л. ОСЕЦЬКИЙ, Ю. І. ПРИЛУЦЬКИЙ</i>	399

Науковий редактор випуску *В. А. Татаренко*

Відповідальний секретар редакційної колегії *В. В. Лізунов*

Редактори-коректори: *І. О. Головащич, Д. С. Леонов, Н. А. Леонова*

Технічний редактор *Д. С. Леонов*

Оригінал-макет для прямого репродуктування виготовлено комп’ютеризованою групою РВВ

Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Друкується за постанововою редакційної колегії збірника англійською, українською або російською мовами

Затверджено до друку вченого радиою ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Свідоцтво суб’єкта видавничої справи серії ДК № 5875 від 13.12.2017 р.

Свідоцтво про державну реєстрацію ДЗМІ серії КВ № 23231-13071ПР від 22.03.2018 р.

Підп. до друку [18.07](#).2019 р. Формат 70×100/16. Гарн. SchoolBookC. Папір офсет. № 1. Друк різограф.

Адреса редакції «ННН»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,

бульв. Акад. Вернадського, 36, каб. 210, 1406, 1407; 03142 Київ, Україна

Тел.: +380 44 4229551, +380 44 4249042, +380 44 4241221; факс: +380 44 4242561

Ел. пошта: tatar@imp.kiev.ua, dsleonov@gmail.com

Надруковано в РВВ ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України.

бульв. Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна. Тел.: +380 44 4240236

Зав. поліграфічно-розмножувальною групою *Л. І. Малініна*

NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII

FOUNDED IN OCTOBER, 2003

Volume 17, Issue 2 (2019)

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Subscribers	VIII
	Information for Contributors	XI
	Publication Ethics	XIV
	Physics of Nanotransistors: Scattering of Electrons and Model of Transmission of Metal–Oxide–Semiconductor Field-Effect Transistor <i>Yu. O. KRUGLYAK</i>	225
	Physics of Nanotransistors: Integrating of Model of Transmission and Model of the Virtual Source—Model of Transmission of the Virtual Source <i>Yu. O. KRUGLYAK</i>	255
	Electronic Properties of a Hybrid Composite of Nanocellulose/Graphene-Like ZnO from Calculations on the Basis of the First Principles <i>A. V. ZDESHCHYTS and R. M. BALABAI</i>	283
	Synthesis, Structural, Morphological, Electrical, and Electrochemical Properties of Ni(OH) ₂ /Reduced Graphene Oxide Composite Materials <i>V. M. BOICHUK, Kh. V. BANDURA, V. O. KOTSYUBYNSKY, I. P. YAREMIY, and S. V. FEDORCHENKO</i>	299
	Effect of Oxidized Graphene on Mechanical Properties of Polyepoxy Composites and Their Resistance to Aggressive Medium <i>D. L. STAROKADOMSKY, N. V. SIGARYOVA, S. V. SHULGA, L. M. KOKHTYCH, N. M. MOSHKIVSKA, A. A. NIKOLAYCHUK, O. O. TKACHENKO, and M. M. RESHETNYK</i>	311
	Quantum Nature of Stability Mechanisms of Calcium Apatite Structure <i>L. I. KARBOVSKA, V. L. KARBIVSKY, N. A. KURGAN, A. O. ROMANSKY, O. Ya. KUZNETSOVA, and A. P. SOROKA</i>	321

CONTENTS, Iss. 2 (Vol. 17)

Studying Solid Solutions of Substitution of Pb with Sm in Lead-Sodium Apatite Structure <i>Mohammed A. B. ABDUL JABAR</i>	343
Features of Deposition and Formation of the Structure of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Thin Films Obtained by Radio-Frequency Sputtering <i>O. M. BORDUN, I. O. BORDUN, I. I. KUKHARSKYI, I. I. MEDVID, Zh. Ia. TSAPOVSKA, and D. S. LEONOV</i>	353
Time Dependence on Magnetic Properties of Nanomaterial Manganese-Zinc Ferrite ($\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$) by Co-Precipitation Method <i>Djoko KUSTONO, Poppy PUSPITASARI, WAHONO, Aris SANDY SETYA ANANDA, Maizatul SHIMA SHAHARUN, and Alieff MUHAMMAD</i>	361
Evaluation of the Effectiveness of Nanoporous Material Obtained by Activation of Coffee Sludge <i>N. V. SYCH, S. I. TROFYMENKO, M. M. TSYBA, V. M. VIKARCHUK, L. A. KUPCHYK, M. F. KOVTUN, and A. KLUNKO</i>	371
Effective Atomic Charges on Carbon Atoms in C–H Bonds are Reliable Predictors of Reactivity of Alcohols in Hydrogen-Abstraction Reactions <i>Viktoria Yu. TSUBER, Yuliya B. NIKOZIAT, Larysa M. KOPANTSEVA, Lyubov K. ISHCHEYKINA, and Olena D. IVASHCHENKO</i>	381
Dynamics of Contraction of the <i>musculus soleus</i> of Rats in Chronic Alcoholization and Therapeutic Action of Water-Soluble C_{60} Fullerenes <i>D. M. NOZDRENKO, O. P. MOTUZIUK, K. I. BOGUTSKA, V. L. OSETSKYI, and Yu. I. PRYLUTSKYY</i>	399

Scientific Editor of Issue—*V. A. Tatarenko*

Executive Managing Editor—*V. V. Lizunov*

Technical Editor—*D. S. Leonov*

Editorial-Publishing Department, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine

Editorial Office: 36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03142 Kyyiv, Ukraine

Telephone: +380 44 4229551, +380 44 4249042, +380 44 4241221. Fax: +380 44 4242561

E-mail: tatar@imp.kiev.ua, dsleonov@gmail.com

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ ПОДПИСЧИКОВ И АВТОРОВ

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ ПОДПИСЧИКОВ

Редакция ежеквартального сборника научных трудов
«НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРИАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЙ»
(CODEN: NNNAAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794;
в «Каталоге изданий Украины» подписной индекс: **94919**)
извещает о подписке (начиная с текущего квартала выпуска).
Рекомендуем оформить подписку непосредственным перечислением оплаты
в гривнах:
«Получателю»: Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины
на расчётный счёт № **31257217101901** в банке **ГУТКСУ** в г. Киеве
код банка **820172**
код ЗКПО: **05417331**
для «Поставщика» — Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины
Свидетельство плательщика налога № **36283185**
ИНН **054173326066**
Код назначения платежа: **25010100**
Назначение платежа: за сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для
РІО ІМФ НАНУ
Основание: предоплата 100%
в иностранной валюте (рос. рублях, долларах США, евро) через соответствующие банки-корреспонденты ПАО «Государственный экспортно-импортный банк Украины»:
«Получателю»: Филиал АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины»
в г. Киеве (Украина, 04053 Киев, ул. Бульварно-Кудрявская, 11^б)
на расчётный счёт № **2530701403786**
МФО **380333**
для «Поставщика» — Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины
Назначение платежа: за сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для
РІО ІМФ НАНУ
Основание: предоплата 100%
При этом способе подписки необходимо сообщить редакции сборника по почтовому адресу:
РІО (№83) ІМФ НАНУ,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03142 Киев, Украина
e-mail: tatar@imp.kiev.ua; факс: +380 44 4242561; телефон: +380 44 4229551, +380 44 4249042
дату оплаты, название учреждения или имя подписчика, адрес для почтовой доставки, а
при необходимости — свои реквизиты для налоговой накладной.
Периодичность — том из 4 выпусков в год.
С учётом пересылки
для подписчиков в Украину подписная стоимость: одного выпуска — **173** грн., тома — **692** грн.;
для подписчиков в страны СНГ подписная стоимость: одного выпуска — **1500** рос. руб.,
тома — **6000** рос. руб.;
для иностранных подписчиков вовне СНГ подписная стоимость: одного номера — **26 US\$**
(**18 EUR**), тома — **104 US\$** (**72 EUR**).

Образец для оплаты годовой подписки

Счёт-фактура

«Поставщик»: Институт металлофизики НАН Украины
«Получатель»: Филиал АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины» в г. Киеве
(Украина, 04053 Киев, ул. Бульварно-Кудрявская, 11^б)
на расчётный счёт № **2530701403786**, МФО **380333**
Назначение платежа: за сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для ИМФ НАНУ
«Плательщик»:
Основание: предоплата 100%

№	Наименование	Ед. изм.	Кол-во	Цена	Сумма
1	сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» (включая доставку по почте)		экз.	4	1500 рос. руб. 6000 рос. руб.
Сумма к оплате					6000 рос. руб.

INFORMATION FOR SUBSCRIBERS

Editorial Board of Quarterly Collected Scientific Transactions

‘NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII’

(*i.e.* ‘NANOSYSTEMS, NANOMATERIALS, NANOTECHNOLOGIES’)

(CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794)

advertises the subscription on an annual basis for this year. Orders should be placed through one of the methods described below.

Besides the subscription via the centralized service by State Enterprise ‘PRESA’ (2a Georgiy Kyrpa Str., UA-03999 Kyiv, Ukraine; faxes: +380 44 2890774 / 2480377 / 2480384 / 2487802 / 2480406; e-mail: pod_ukr@presa.ua, rozn@presa.ua, info@presa.ua) or via Internet:

http://presa.ua/nanosistemi-nanomateriali-nanotehnologii.html?__SID=U

the Editorial Board will take orders sent directly to the Editorial Board. To obtain our edition, the persons and institutions, interested in this title, should make the definite payment sent, according to the order, to the account of the Publisher—Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine.

This edition frequency is 4 issues per year. The annual subscription rate for ‘Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii’ is 104 US\$ (or 72 EUR), including airmail postage, packing and handling charges. All other currency payments should be made using the current conversion rate set by the Publisher (subscribers should contact the Editorial Board).

Subscription is valid after obtaining by the Editorial Board of banker’s order. Banker’s order should be sent to the address:

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
currency account No. 2530701403786, MFO 380333

in the Kyiv’s Branch of JSC ‘The State Export-Import Bank of Ukraine’
(Public Joint Stock Company ‘Ukreximbank’)

(11th Bulvarno-Kudryavskaya Str., UA-04053 Kyiv, Ukraine)

simultaneously with written notice providing the Editorial Board with a copy of banker’s order for subscription and detailed address for mailing.

Address of the Editorial Board:

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine.

E-mail: tatar@imp.kiev.ua (with subject beginning by word ‘nano’).

Fax: +380 44 4242561.

After receiving of banker’s order, the Editorial Board will send the guarantee letter to the subscriber’s address for mailing the collected scientific transactions for a corresponding term.

Editorial Board of this edition hopes for effective co-operation with its present and future readers and asks to promote the maximum information about its contents to persons and organizations concerned.

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ ПОДПИСЧИКОВ И АВТОРОВ

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ

Сборник научных трудов «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» (ННН) публикует ещё неопубликованные и не находящиеся на рассмотрении для опубликования в иных изданиях научные обзоры и оригинальные статьи, содержащие и характеризующие результаты экспериментальных и теоретических исследований в области физики, химии, методов синтеза, обработки и диагностики наноразмерных систем и наномасштабных материалов: кластеров, наночастиц, нанотрубок, нанокристаллов иnanoструктур (апатитоподобных биосистем, аморфных и коллоидных наноразмерных систем, nanoструктурных плёнок и покрытий, нанопорошков и т.д.).

Статьи публикуются на одном из трёх языков: английском, украинском или русском.

Статьи, в оформлении которых не соблюденны следующие правила для публикации в ННН, возвращаются авторам без рассмотрения по существу. (Датой поступления считается день повторного представления статьи после соблюдения указанных ниже правил.)

1. Статья должна быть подписана всеми авторами (с указанием их адресов электронной почты); следует указать фамилию, имя и отчество автора, с которым редакция будет вести переписку, его почтовый адрес, номер телефона (факса), адрес электронной почты.

2. Изложение должно быть ясным, структурированным (разделами «1. Введение», «2. Экспериментальная/Теоретическая методика», «3. Результаты и их обсуждение», «4. Выводы», «Цитированная литература»), скжатым, без длинных введений, отступлений и повторов, дублирования в тексте данных таблиц, рисунков и подписей к ним. Аннотация и раздел «Выводы» должны не дублировать друг друга. Числовые данные следует приводить в общепринятых единицах.

3. Объём статьи должен быть не более 5000 слов (с учётом основного текста, таблиц, подписей к рисункам, списка литературы) и 10 рисунков. Вопросы, связанные с публикацией научных обзоров (но более 9000 слов и 30 рисунков), решаются редколлегией ННН на основании предварительно предоставленной авторами расширенной аннотации работы.

4. В редакцию предоставляется 1 экземпляр рукописи с иллюстративным материалом, напечатанный на бумаге формата А4 через двойной интервал в один столбец с одной стороны листа.

5. В редакцию обязательно предоставляется (по e-mail или на компакт-диске) файл рукописи статьи, набранный в текстовом редакторе Microsoft Word 2003, 2007 или 2010 с названием, состоящим из фамилии первого автора (латиницей), например, Smirnov.doc.

6. Печатный вариант рукописи и её электронная версия должны быть идентичными и содержать 5–7 индексов PACS (в последней редакции ‘‘Physics and Astronomy Classification Scheme 2010’’ – <http://publishing.aip.org/publishing/pacs/pacs-2010-regular-edition>) и аннотацию (200–250 слов) статьи (вместе с 5–6 ключевыми словами). Тексты русско- и украиноязычных статей должны также содержать заглавие статьи (вместе со списком авторов и адресами соответствующих учреждений), расширенную аннотацию (300–350 слов), ключевые слова, заголовки таблиц и подписи к рисункам на английском языке. Тексты украиноязычных статей должны быть дополнены этой же информацией на русском языке (содержания аннотаций на украинском и русском языках должны быть идентичными).

7. Рисунки (только черно-белые или полутоночные с градацией серого) предоставляются на отдельных листах с указанием номера рисунка и фамилии первого автора. Все рисунки должны быть дополнительно представлены в виде отдельных файлов (предпочтительно в графических форматах TIFF, EPS или JPEG) с названиями, состоящими из фамилии первого автора (латиницей) и номера рисунка, например, Smirnov_fig2a.tiff. Качество иллюстраций (в том числе полутоночных) должно обеспечивать их воспроизведение с разрешением 300–600 точек на дюйм. Дополнительно рисунки предоставляются в формате программы, в которой они создавались.

8. Надписи на рисунках (особенно на полутоночных) надо по возможности заменить буквенными обозначениями (набранными на контрастном фоне), а кривые обозначить цифрами или различного типа линиями/маркерами, разъясняемыми в подписях рисункам или в тексте. На графиках все линии/маркёры должны быть чёрного цвета и достаточных толщин/размеров для качественного воспроизведения в уменьшении в 2–3 раза виде (рекомендуемая ширина рисунка — 12,7 см). Снимки должны быть чёткими и контрастными, а надписи и обозначения должны не закрывать существенные детали (для чего можно использовать стрелки). Вместо указания в подтекстовке увеличения при съёмке желательно проставить масштаб (на контрастном фоне) на одном из идентичных снимков. На графиках подписи к осям, выполненные на языке статьи, должны содержать обозначения (или наименования) откладываемых величин и через запятую их единицы измерения.

9. Формулы в текст необходимо вставлять с помощью редактора формул MathType, полностью совместимого с MS Office 2003, 2007, 2010.

10. Рисунки, а также таблицы и подстрочные примечания (сноски) должны иметь сплошную нумерацию по всей статье.

11. Ссылки на литературные источники следует давать в виде порядкового номера, напечатанного в строку в квадратных скобках. Список литературы составляется в порядке первого упоминания источника. Примеры оформления ссылок приведены ниже; просим обратить внимание на порядок следования инициалов и фамилий авторов, библиографических сведений и на разделительные знаки, а также на необходимость указания всех авторов цитированных работ, а также в конце каждой ссылки её цифрового идентификатора DOI, если такой имеется у соответствующей публи-

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ ПОДПИСЧИКОВ И АВТОРОВ

кации (и указан на её интернет-странице издательства):

1. T. M. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Usp. Fiz. Met.*, **9**, No. 1: 1 (2008) (in Ukrainian).
<https://doi.org/10.15407/ufm.09.01.001>
2. T. M. Radchenko, A. A. Shylau, and I. V. Zozoulenko, *Phys. Rev. B*, **86**: 035418 (2012).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.035418>
3. A. Meisel, G. Leonhardt, and R. Szargan, *Röntgenspektren und Chemische Bindung* [X-Ray Spectra and Chemical Bond] (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.: 1977) (in German).
4. J. M. Ziman, *Printsyipy Teorii Tvyordogo Tela* [Principles of the Theory of Solids] (Moscow: Mir: 1974) (Russian translation).
5. M. A. Stucke, D. M. Dimiduk, and D. M. Hazzledine, *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys. V* (Eds. I. Baker and R. Darolia) (Pittsburgh, PA, USA: MRS: 1993), p. 471.
6. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables* (Eds. M. Abramowitz and I. A. Stegun), Nat'l Bureau of Standards. Appl. Math. Ser. Vol. 55 (Washington, D.C.: U.S. Govt. Printing Office: 1964).
7. B. B. Karpovych and O. B. Borovkoff, *Proc. of Symp. 'Micromaterials Engineering'* (Dec. 25–31, 1999) (Kiev: RVV IMF: 2000), vol. 2, p. 113 (in Russian).
8. T. M. Radchenko, *Vplyv Uporiadkuvannya Defektnoyi Struktury na Transportni Vlastivosti Zmishanykh Krystaliv* [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Disser. for Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2015) (in Ukrainian).
9. E. M. Gololobov, V. B. Shipilo, N. I. Sedrenok, and A. I. Dudyak, *Sposob Polucheniya Karbonitridov Metallov* [Production Method of Metal Carbonitrides], Authors' Certificate 722341 SSSR (Published November 21, 1979) (in Russian).
10. V. G. Trubachev, K. V. Chuistov, V. N. Gorshkov, and A. E. Perekos, *Sposob Polucheniya Metallicheskikh Poroshkov* [The Technology of Metallic Powder Production]: Patent 1639892 SU. MKI, B22 F9/02, 9/14 (Otkrytiya i Izobreteniya, 34, No. 13: 11) (1991) (in Russian).
11. Yu. M. Koval' and V. V. Nemoshkalenko, *O Prirode Martensitykh Prevrashchenij* [On the Nature of Martensitic Transformations] (Kyiv: 1998) (Prepr./N.A.S. of Ukraine. Inst. for Metal Physics. No. 1, 1998) (in Russian).

Следует применять общепринятые сокращения названий журналов и сборников трудов:

<http://www.cas.org/content/references/corejournals>; <http://rmp.aps.org/files/rmpguapb.pdf>;
http://images.webofknowledge.com/WOK46P9/help/WOS/A_abrvjt.html;
<http://www.ams.org/msnhtml/serials.pdf>

Обязательным требованием является предоставление дополнительного списка цитированной литературы (References) в латинской транслитерации (система BGN/PCGN; рекомендуемые транслитераторы: <http://www.slovnyk.ua/services/translit.php>; <http://ru.translit.net/?account=bgn>). После транслитерированных названий книг, диссертаций, патентов и пр. надо приводить в квадратных скобках их англоязычный перевод. При транслитерации статей из ННН надо использовать написание Ф.И.О. авторов, приведённое только в англоязычном оглавлении соответствующего выпуска, и официальное транслитерированное название сборника (см. также сайт).

12. Корректура авторам высылается по электронной почте в виде pdf-файла. На проверку корректуры авторам отводятся 5 рабочих дней, начиная со дня, следующего за датой отправки корректуры. По истечении указанного срока статья автоматически направляется в печать. Исправления следует отметить и прокомментировать в самом pdf-файле либо оформить в виде перечня исправлений и переслать (от имени уполномоченного представителя коллектива авторов) по электронной почте в адрес редакции.

Печатные версии рукописи направляются непосредственно в редакцию ННН по почтовому адресу: бульвар Акад. Вернадского, 36, комн. 210, 03142 Киев, Украина либо члену редакционной коллегии (состав редколлегии указан на II-й странице). Электронный вариант статьи направляется по e-mail: tatar@imp.kiev.ua (с темой, начинающейся словом 'nano').

В соответствии с договорённостью между редакцией ННН и учредителями сборника, редакция считает, что авторы, посыпая ей рукопись статьи, передают учредителям и редколлегии право опубликовать эту рукопись на русском (украинском) языке и (или) в переводе на английском языке, и просит авторов сразу прикладывать к рукописи

Соглашение о передаче авторского права

Мы, нижеподписавшиеся авторы рукописи «-----», передаём учредителям и редколлегии сборника научных трудов «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» право опубликовать эту рукопись на русском (украинском) языке и (или) в переводе на английском языке. Мы подтверждаем, что эта публикация не нарушает авторского права других лиц или организаций.

Подписи авторов:(Ф.И.О., дата, адрес, тел., e-mail)

При этом за авторами сохраняются все остальные права как собственников этой рукописи. Авторы могут получить опубликованный выпуск со своей статьей в редакции сборника по вышеуказанному адресу (тел. №№: +380 44 4229551, +380 44 4241221), а также загрузить pdf-файл статьи с сайта сборника: <http://www.imp.kiev.ua/nanosys/ru/articles/index.html>.

INFORMATION FOR CONTRIBUTORS

Submission of Manuscripts: Papers should be sent to the Executive Managing Editor, Editorial Office, Institute for Metal Physics, N.A.S.U., 36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03142 Kyiv, Ukraine. Manuscripts may also be submitted to a member of the Editorial Advisory Board or to the appropriate Editor Board Member who is familiar with the research presented.

Submission of a paper to ‘*Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*’ (i.e., ‘*Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*’) will be taken to imply that it represents **original** work not previously published, **it is not being considered for publication elsewhere**, and if accepted for publication, it will not be published in the same language without the consent of the Editors and Publisher. It is a condition of acceptance by the Editor of a typescript for publication that the Publishers acquire automatically the copyright in the typescript throughout the world.

Scope of the Collected Scientific Transactions: ‘*Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*’ (i.e., ‘*Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*’—NNN) is the quarterly multidisciplinary peer-reviewed collected scientific transactions, which publish high-quality work on all aspects of nanoscience and nanotechnology. Currently, transactions stand alone in serving the ‘nano’ community in providing up-to-date information on all developments and progresses being made in nanoscience and nanotechnology and the future predictions for this extraordinary technology. The topics covered by the transactions relate to all ‘nano’ related areas of the latest research and recent development works including nanomaterials, characterization tools, fabrication methods, numerical simulation, and theory as well as discussions in the field of nanoscience and technology ranging from basic aspects of the science of nanoscale systems and materials to practical applications of such systems and materials ranging from civil engineering to advanced molecular electronics so promising to transform our everyday technology as well as basic economics. The subjects covered include the following: 1. physical sciences; 2. chemical sciences; 3. life sciences; 4. theoretical and computational science and engineering.

Language: The language of publication may be English, Ukrainian, or Russian.

Abstract: Each paper requires an English abstract of 300–350 words summarizing the significant coverage and findings.

Keywords and PACS numbers: Up to six keywords and PACS numbers reflecting the content of the contribution should be supplied (see ‘Physics and Astronomy Classification Scheme 2010’ at <http://publishing.aip.org/publishing/pacs/pacs-2010-regular-edition>).

Manuscript Preparation: Papers should be typed (in duplicate) with double spacing and wide margins on good quality paper (A4 size). The length of original contributions should not in general exceed 5000 words and 10 figures, and subject review articles should not exceed 9000 words and 30 figures, including tables and diagrams. Authors are urged to arrange the subject matter clearly under headings such as: 1. Introduction, 2. Experimental/Theoretical Details, 3. Results, 4. Discussion, 5. Conclusion, References. Subsections should be identified with section and subsection numbers (such as 6.1. Second-Value Subheading).

References and Notes: Notes are indicated in the text by consecutive superior Arabic numbers (without parentheses). References should be numbered consecutively (in square brackets) throughout the text. The full list should be collected and typed at the end of the paper in numerical order. Listed references should be completed in all details including **DOI** (if available) but excluding article titles in journals. All authors’ initials should precede their surnames. Examples of references preparation:

1. T. M. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Usp. Fiz. Met.*, **9**, No. 1: 1 (2008) (in Ukrainian).
<https://doi.org/10.15407/ufm.09.01.001>
2. T. M. Radchenko, A. A. Shylau, and I. V. Zozoulenko, *Phys. Rev. B*, **86**: 035418 (2012).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.035418>
3. A. Meisel, G. Leonhardt, and R. Szargan, *Röntgenspektren und Chemische Bindung* [X-Ray Spectra and Chemical Bond] (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.: 1977) (in German).
4. J. M. Ziman, *Printsyipy Teorii Tvyordogo Tela* [Principles of the Theory of Solids] (Moscow: Mir: 1974) (Russian translation).
5. M. A. Stucke, D. M. Dimiduk, and D. M. Hazzledine, *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys. V* (Eds. I. Baker and R. Darolia) (Pittsburgh, PA, USA: MRS: 1993), p. 471.
6. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables* (Eds. M. Abramowitz and I. A. Stegun), Nat'l Bureau of Standards. Appl. Math. Ser. Vol. 55 (Washington, D.C.: U.S. Govt. Printing Office: 1964).
7. B. B. Karpovych and O. B. Borovkoff, *Proc. of Symp. ‘Micromaterials Engineering’ (Dec. 25–31, 1999)* (Kiev: RVV IMF: 2000), vol. 2, p. 113 (in Russian).
8. T. M. Radchenko, *Vplyv Uporiadkuvannya Defektsoi Struktury na Transportni Vlastyvosti*

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ ПОДПИСЧИКОВ И АВТОРОВ

Zmishanykh Krystaliv [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Disser. for Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2015) (in Ukrainian).

9. E. M. Gololobov, V. B. Shipilo, N. I. Sedrenok, and A. I. Dudyak, *Sposob Polucheniya Karbonitridov Metallov* [Production Method of Metal Carbonitrides], Authors' Certificate 722341 SSSR (Published November 21, 1979) (in Russian).

10. V. G. Trubachev, K. V. Chuistov, V. N. Gorshkov, and A. E. Perekos, *Sposob Polucheniya Metallicheskikh Poroshkov* [The Technology of Metallic Powder Production]: Patent 1639892 SU. MKI, B22 F9/02, 9/14 (Otkrytiya i Izobreteniya, 34, No. 13: 11) (1991) (in Russian).

11. Yu. M. Koval' and V. V. Nemoshkalenko, *O Prirode Martensitnykh Prevrashchenij* [On the Nature of Martensitic Transformations] (Kyiv: 1998) (Prepr./N.A.S. of Ukraine. Inst. for Metal Physics. No. 1, 1998) (in Russian).

Journal title abbreviations should conform to generally accepted styles:

<http://www.cas.org/content/references/corejournals>; <http://rmp.aps.org/files/rmpguapb.pdf>;
http://images.webofknowledge.com/WOK46P9/help/WOS/A_abrvjt.html;
<http://www.ams.org/msnhtml/serials.pdf>

Equations and Formulae: Formulas in the text should be inserted by MathType, which is fully compatible with MS Office 2003, 2007, 2010.

Tables: Number tables consecutively with arabic numerals and give a clear descriptive caption at the top.

Figures: All figures should be numbered with consecutive arabic numerals, have descriptive captions and be mentioned in the text. Keep figures separate at the end of the text and clearly label each figure with author's name and figure number. The labels at axis should contain the designation (or notation) of quantities and their units.

Preparation: Figures submitted (**black-and-white or greyscale** strongly recommended) must be of a high enough standard for reproduction with 300–600 dpi resolution (including half-tone illustrations). Redrawing or retouching of unusable figures will be charged to the authors.

Colour Plates: Whenever the use of colour is an integral part of the research, or where the work is generated in colour, the Transactions will publish the colour illustrations with charge to the author. Reprints in colour will carry a surcharge. Please write to the Publisher for details.

Submission of Electronic Text: Authors should also submit papers by e-mail or on a CD (in addition to hard copy with figures). The file should be saved in the native formats of the Microsoft Word 2003, 2007 or 2010 with a name consisting the name of the first author, for example, Smirnov.doc. The electronic form of figures (graphics files in **TIFF, EPS or JPEG formats** preferably and with name consisting the name of the first author also, for example, Smirnov_fig2a.tiff) should be planned so that they reduce to 12.7 cm column width (or less), and keep them separate from the text file. It is necessary to submit additionally all the **figures** within the format of the program, in which they were created.

Proofs: Contributors will receive page proofs for correction by e-mail as a PDF document. These must be returned to Kyyiv office (tatar@imp.kiev.ua with subject beginning by word 'nano') within 120 hours of receipt.

Page Charges: There are no page charges to individuals or institutions.

Reprints: Free hard-copy reprints provided to the first-named author of each paper may be ordered by completing the appropriate form sent with proofs. Authors can de-archive a PDF version of their published article from Editorial Office site: <http://www.imp.kiev.ua/nanosys/ru/articles/index.html>.

Further Information: All questions arising after the acceptance of manuscripts, especially those relating to reprints, should be directed to Executive Managing Editor, Editorial Office, Institute for Metal Physics, N.A.S.U., 36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyyiv, Ukraine.

Fax: +380 44 4242561, e-mail: tatar@imp.kiev.ua (with subject beginning by word 'nano').

We ask the authors to apply with their manuscript

Copyright Transfer Agreement

We, the undersigned authors of the manuscript '_____', transfer to the founders and the Editorial Board of the collected scientific transactions 'Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotekhnologii' the right to publish this manuscript in English language and (or) in the Russian (Ukrainian) translation. We confirm that publication of this manuscript **will not** infringe a copyright of other persons or organizations.

Author(s): _____

(Last Name, First Name, Affiliation)

Correspondence Address: _____

Phone and e-mail: _____

(Signature)

(Date)

XII

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2019

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ ПОДПИСЧИКОВ И АВТОРОВ

ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ЭТИКА

И ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ НЕДОБРОСОВЕСТНОЙ ПРАКТИКИ ПУБЛИКАЦИЙ

Редакционная коллегия сборника научных трудов «*Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*» следует этическим нормам, принятым международным научным сообществом, и делает всё для предотвращения любых нарушений их. В своей деятельности редакция опирается на рекомендации Комитета по этике научных публикаций (<http://publicationethics.org>).

Обязанности редакции

- Все представленные статьи рецензируются экспертами в данной области.
- При рассмотрении статьи учитывается её соответствие предметной области, обоснованность, значимость, оригинальность, читабельность и языки.
- По результатам рецензирования статья может быть принята к опубликованию без доработки, принятая с доработкой или отклонена.
- Отклонённые статьи повторно не рецензируются.
- Статьи могут быть отклонены без рецензии, если они очевидным образом не подходят для публикации.
- Редакция принимает решение о публикации, руководствуясь политикой журнала, с учётом действующего законодательства в области авторского права.
- Не допускается к публикации информация, если имеется достаточно оснований полагать, что она является плагиатом.

При наличии каких-либо конфликтов интересов (финансовых, академических, личных) все участники процесса рецензирования должны сообщить об этом редколлегии. Все спорные вопросы рассматриваются на заседании редколлегии.

Принятые к опубликованию статьи размещаются в открытом доступе на сайте сборника; авторские права сохраняются за авторами.

Этические принципы в деятельности рецензентов

- Рецензенты оценивают статьи по их содержанию, безотносительно к национальности, полу, сексуальной ориентации, религиозным убеждениям, этнической принадлежности или политическим убеждениям авторов.
- Сотрудники редакции не должны сообщать какую-либо информацию о поступивших статьях лицам, не являющимся рецензентами, авторами, сотрудниками редакции и издательства.
- Рецензии должны быть проведены объективно. Персональная критика автора неприемлема. Рецензенты обязаны обосновывать свою точку зрения чётко и объективно.
- Рецензирование помогает издателю принимать решение и посредством сотрудничества с рецензентами и авторами улучшить статью.
- Материалы, полученные для рецензии, являются конфиденциальными документами и рецензируются анонимно.
- Рецензент также обязан обращать внимание редактора на существенное или частичное сходство представленной статьи с какой-либо иной работой, с которой рецензент непосредственно знаком.

Принципы, которыми должны руководствоваться авторы научных публикаций

- Авторы статей должны представлять точный отчёт о выполненной работе и объективное обсуждение её значимости.
- Авторы статьи должны предоставлять достоверные результаты проведённого обзора и анализа исследований. Заведомо ошибочные или сфальсифицированные утверждения неприемлемы.
- Статья должна содержать достаточное количество информации для проверки и повторения экспериментов или расчётов другими исследователями. Мошеннические или заведомо неправдивые заявления приравниваются к неэтичному поведению и являются неприемлемыми.
- Авторы могут предоставлять оригинальные регулярные и обзорные работы. При использовании текстовой или графической информации, полученной из работ других лиц, обязательно необходимы ссылки на соответствующие публикации или письменное разрешение их автора.
- Подача статьи более чем в один журнал расценивается как неэтичное поведение и является неприемлемой.
- Авторство должно быть ограничено теми, кто внёс значительный вклад в концепцию, разработку, исполнение или интерпретацию заявленного исследования.
- Источники финансовой поддержки публикуемого исследования могут быть указаны.

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ ПОДПИСЧИКОВ И АВТОРОВ

PUBLICATION ETHICS

AND MALPRACTICE STATEMENT

The Editorial Board of the Collected Scientific Transactions '*Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*' (i.e., '*Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*') follows ethics norms accepted by international scientific community and makes every endeavour to prevent any infringements of the norms. The Editorial Board follows the guidelines of the Committee on Publication Ethics (<http://publicationethics.org>).

Duties of Editors

- All submitted papers are subject to strict peer-review process by reviewers that are experts in the area of the particular paper.
- The factors, which are taken into account in reviewing process, are relevance, soundness, significance, originality, readability, and quality of language.
- The possible decisions include acceptance, acceptance with revisions, or rejection.
- If authors are encouraged to revise and resubmit a submission, there is no guarantee that the revised submission will be accepted.
- Rejected articles will not be re-reviewed.
- Articles may be rejected without review, if they are obviously not suitable for publication.
- The paper acceptance is constrained by such legal requirements as shall then be in force regarding libel, copyright infringement, and plagiarism.

When a conflict of interests arising, all the participants of reviewing process should inform the Editorial Board. All the contentious questions are considered in the Board meeting.

The accepted papers are allocated in open access on the journal site; copyrights reserved.

Duties of Reviewers

- The reviewers evaluate manuscripts for their intellectual content without regard to race, gender, sexual orientation, religious belief, ethnic origin, citizenship, or political philosophy of the authors.
- The staff must not disclose any information about a submitted manuscript to anyone other than the corresponding author, reviewers, other editorial advisers, and the Publisher, as appropriate.
- Reviews should be conducted objectively. Personal criticism of the author is inappropriate. Referees should express their views clearly with supporting arguments.
- Peer review assists the Publisher in making editorial decisions and through the editorial communications with the experts from the scientific board and the author may assist the author in improving the paper.
- Manuscripts received for review are treated as confidential documents and are reviewed by anonymous staff.
- A reviewer should also call to the Publisher's attention any substantial similarity or overlap between the manuscript under consideration and any other published paper of which they have personal knowledge.

Duties of Authors

- Authors of contributions and studies research should present an accurate account of the work performed as well as an objective discussion of its significance.
- A paper should contain sufficient details and references to permit others to replicate the work. Fraudulent or knowingly inaccurate statements constitute unethical behaviour and are unacceptable.
- The authors should ensure that they have written original regular or entirely review works, if the authors have used the work and/or words of others that this has been obligatory and appropriately cited or quoted.
- Submitting the same manuscript to more than one publication concurrently constitutes unethical publishing behaviour and is unacceptable.
- Authorship should be limited to those who have made a significant contribution to the conception, design, execution, or interpretation of the reported study.
- Sources of financial support for the reported results can be specified.

PACS numbers: 72.10.-d, 72.20.Dp, 73.23.Ad, 73.40.-c, 73.50.Bk, 84.32.Ff, 85.35.-p

Физика нанотранзисторов: рассеяние электронов и модель прохождения MOSFET

Ю. А. Кругляк

*Одесский государственный экологический университет,
ул. Львовская, 15,
65016 Одесса, Украина*

Подробно рассмотрена качественная картина явлений рассеяния электронов в канале проводимости нанотранзисторов и сформулированы важнейшие результаты в виде сводки формул (18), в которой ключевым является понятие о коэффициенте прохождения $T(E)$, связывающем среднюю длину свободного пробега назад $\lambda(E)$ с длиной канала проводимости L . Затем обобщённая теория транспорта Ландауэра–Датта–Лундстрома (ЛДЛ) позволила построить модель прохождения MOSFET с учётом рассеяния электронов. Ограничения, накладываемые электростатикой MOS, учтены в выражении Ландауэра для тока (19). Итогом явилась модель прохождения MOSFET в виде сводки формул (36) для вычисления линейной области и области насыщения выходной характеристики нанотранзистора, которую полезно сравнить с баллистической моделью MOSFET (69/[1]). Если транзистор работает в подпороговом режиме, можно воспользоваться невырожденной статистикой. Однако в режиме выше порога зона проводимости на вершине барьера близка или даже ниже уровня Ферми, так что нужно пользоваться статистикой Ферми–Дирака. Тем не менее, стало практикой в теории устройств со структурой MOS использовать невырожденную статистику Максвелла–Больцмана, поскольку использование её сильно упрощает расчёты, ведёт к более простым формулам и делает теорию более понятной. На практике также обычно некоторые параметры транзистора не известны с достаточной точностью, и в случае использования невырожденной статистики они могут рассматриваться в качестве параметров подгонки, обеспечивая вполне приемлемые результаты. Полученные уравнения хорошо соглашаются с физикой процессов в линейной области, как и в области насыщения, чего нельзя сказать обо всей области изменения напряжения на стоке, поскольку у нас нет достаточно надёжной модели для зависимости $T(V_{DS})$. Далее будет показано, как можно объединить модель прохождения и модель виртуального истока и таким образом выйти на моделирование всей цельной выходной характеристики MOSFET.

Детально розглянуто якісну картину явищ розсіювання електронів у каналі провідності нанотранзисторів і сформульовано найважливіші результати у вигляді зведення формул (18), в якому ключовим є поняття про коефіцієнт проходження $T(E)$, що зв'язує середню довжину вільного пробігу назад $\lambda(E)$ із довжиною каналу провідності L . Потім узагальнена теорія транспорту Ландауера–Датта–Лундстрома (ЛДЛ) уможливила побудувати модель проходження MOSFET з урахуванням розсіювання електронів. Обмеження електростатики MOS враховано у виразі Ландауера для струму (19). Підсумком став модель проходження MOSFET у вигляді зведення формул (36) для обчислення лінійної області й області насыту вихідної характеристики нанотранзистора, яку корисно порівняти з балістичним моделем MOSFET (69/[1]). Якщо транзистор працює в підпороговому режимі, можна скористатися невиродженою статистикою. Однак у режимі вище порога зона провідності на вершині бар'єру близька або навіть нижче рівня Фермі, так що потрібно користуватися статистикою Фермі–Дірака. Проте стало практикою в теорії пристройів зі структурою MOS використовувати невироджену статистику Максвелла–Больцманна, оскільки використання її сильно спрощує розрахунки, веде до більш простих формул і робить теорію більш зрозумілою. На практиці також зазвичай деякі параметри транзистора не відомі з достатньою точністю, і в разі використання невиродженої статистики вони можуть розглядатися в якості параметрів припасування, забезпечуючи цілком прийнятні результати. Одержані рівняння добре узгоджуються з фізигою процесів у лінійній області, як і в області насыту, чого не можна сказати про всю область зміни напруги на стоці, оскільки у нас немає достатньо надійного моделю для залежності $T(V_{DS})$. Далі буде показано, як можна об'єднати модель проходження та модель віртуального витоку і таким чином вийти на моделювання всієї цілісної вихідної характеристики MOSFET.

A qualitative pattern of electron-scattering phenomena in the conduction channel of nanotransistors is considered in detail, and important results are formulated in the form of a summary of formulas (18), in which the concept of the transmission coefficient $T(E)$ connecting the mean free path $\lambda(E)$ with the conduction channel length L is key. Then, the generalized theory of Landauer–Datta–Lundstrom (LDL) transport enables to construct a model for the MOSFET transmission with allowance for the scattering of electrons. The limitations imposed by the MOS electrostatics are taken into account in the Landauer expression for the current (19). The result is a model for passing the MOSFET in the form of a summary of formulas (36) for calculating both the linear region and the saturation region of the output characteristic of a nanotransistor, which can be compared with the ballistic model of a MOSFET (69/[1]). If the transistor operates in a subthreshold mode, one can use nondegenerate statistics. However, in the regime above the threshold, the conduction band at the barrier top is close to or even below the Fermi level, so we need to use the Fermi–Dirac statistics. Nevertheless, it has become a practice in the theory of MOS devices to use the nondegenerate Maxwell–Boltzmann statistics, since its use greatly simplifies calculations, leads to simpler formulas, and makes the theory more understandable. In practice usually, some

parameters of the transistor are not known with sufficient accuracy, and in the case of using nondegenerate statistics, they can be considered as fitting parameters, providing quite acceptable results. The obtained equations are in a good agreement with the physics of processes in the linear region as well as in the saturation region that cannot be said concerning the whole region of voltage variation in the drain, since we do not have a sufficiently reliable model for the $T(V_{DS})$ dependence. Next, we show how you can combine the penetration model and the virtual source model, and thus to simulate the entire MOSFET output characteristic.

Ключевые слова: наноэлектроника, полевой транзистор, MOSFET, модель ЛДЛ, метрика транзисторов, рассеяние электронов, модель прохождения.

Ключові слова: наноелектроніка, польовий транзистор, MOSFET, модель ЛДЛ, метрика транзисторів, розсіювання електронів, модель проходження.

Key words: nanoelectronics, field effect transistor, MOSFET, LDL model, transistor metrics, electron scattering, penetration model.

(Получено 17 марта 2019 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

При вычислении характеристик баллистических MOSFET мы начинали с уравнения (57/[1]), в котором предполагалось, что коэффициент прохождения $T(E)$ равен единице. Рассеяние электронов на заряженных примесях, колебаниях решётки и тому подобные процессы уменьшают прохождение. Для вычисления характеристик транзисторов с учётом рассеяния в целом справедливо уравнение

$$I_{DS} = \frac{2q}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} T(E) M(E) (f_s(E) - f_d(E)) dE. \quad (1)$$

Траектория электрона при баллистическом переносе схематически показана на рис. 1 в сравнении с квазибаллистическим переносом, включающим множественные процессы рассеяния.

Как показано на левом рис. 1, электроны впрыскиваются истоком, где они подвержены рассеянию, в канал проводимости, в котором не происходят процессы рассеяния, и входят в сток, где они опять подвержены рассеянию. Разница в электрохимических потенциалах на концах канала проводимости ускоряет электроны, они теряют кинетическую энергию KE , которая передаётся стоку. Это баллистический перенос.

Справа на рис. 1 условно показана траектория переноса в при-

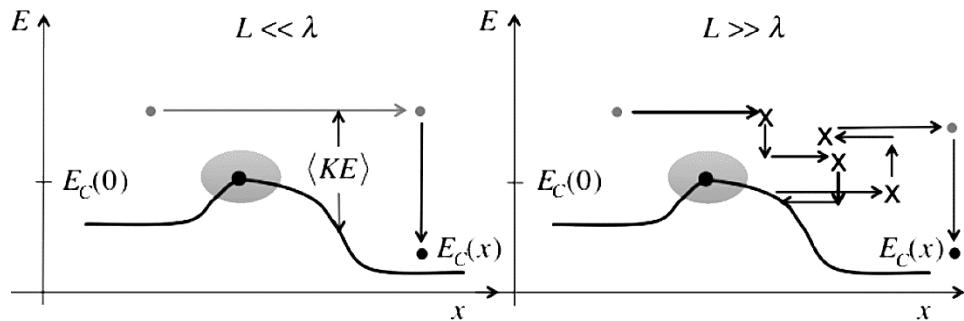


Рис. 1. Иллюстрация баллистического (слева) и квазибаллистического (справа) переноса электрона. В обоих случаях показаны траектории электрона, инжектированного истоком при определённой энергии E . Рассеяние — это стохастический процесс, так что траектория справа — одна из множества возможных траекторий.¹

существии актов рассеяния. Некоторые акты рассеяния упругие: изменяется направление движения, но не энергия. Другие акты неупругие: изменяются и направление и энергия. Например, электроны могут приобрести энергию путём поглощения фононов (колебаний решётки) или могут передать энергию колебаниям решётки, генерируя фононы. В частности, для показанной справа траектории электрон, впрыснутый истоком, достигает стока, однако, рассеяние это стохастический процесс, и могут реализовываться траектории, когда инжектированный истоком электрон рассеивается назад и возвращается в исток. Прохождение от истока до стока есть отношение потока электронов, впрыснутых истоком, к потоку электронов, покидающих канал проводимости через сток, с неизбежностью уменьшается из-за рассеяния.

Далее мы вначале качественно рассмотрим рассеяние электронов и введём понятие о коэффициенте прохождения, а затем построим модель прохождения MOSFET.

2. РАССЕЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ И КОЭФФИЦИЕНТ ПРОХОЖДЕНИЯ

Наноразмерные MOSFET не являются ни чисто баллистическими ($T(E) = 1$), ни чисто диффузионными ($T(E) \ll 1$): они работают в квазибаллистическом режиме с $T(E) < / \geq 1$. Наша задача — научиться пользоваться уравнением (1) в квазибаллистическом режиме. Более подробно с прохождением при рассеянии можно познакомиться в [2–5].

Характеристические времена и длины. Удобный подход к пониманию рассеяния дают характеристические времена, такие как среднее время между столкновениями τ , или скорость рассеяния

$1/\tau$ как вероятность акта рассеяния за единицу времени. Удобно ввести также характеристические длины, такие как средняя длина свободного пробега Λ , среднее расстояние между актами рассеяния, а $1/\Lambda$ есть вероятность рассеяния на единицу длины. В общем случае эти характеристические времена и длины зависят от энергии электронов. Нас будут интересовать средние времена рассеяния и средние длины свободного пробега, когда усреднение проводится по физически существенному распределению энергий электронов.

Три важных характеристических времени проиллюстрированы на рис. 2. Рассмотрим поток электронов с квазимпульсом $p(E) = p(E)\hat{x}$, инжектированных в полупроводник в момент времени $t = 0$. Будем считать, что энергия электронов E намного больше равновесной энергии $3kT/2$. По истечении времени $\tau(E)$ пусть каждый электрон испытает в среднем хотя бы один акт рассеяния. Величина $\tau(E)$ есть среднее время рассеяния, а обратная величина $1/\tau(E)$ — средняя скорость рассеяния. При этом предполагается, что все состояния, в которые рассеиваются электроны, свободны и отсутствуют электроны, привнесённые из других состояний. Более точно величину $\tau(E)$ можно назвать сред-

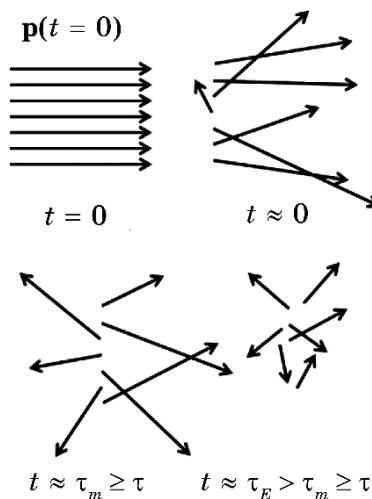


Рис. 2. Качественная визуализация различных характеристических времён рассеяния. В момент времени $t = 0$ электроны с одинаковыми импульсами впрыскиваются в проводник в одном направлении. Электроны испытывают в среднем одно столкновение через время $t \approx \tau(E)$. Суммарный импульс первоначального ансамбля электронов зануляется через время $t \approx \tau_m(E) \geq \tau(E)$, а энергия принимает своё равновесное значение через время $t \approx \tau_E(E) > \tau_m(E) \geq \tau(E)$. Длина векторов на рисунках символически связана с энергией [2, 4].²

ним временем рассеяния электронов наружу (out-scattering time).

Как показано на рис. 2, полезно определить и другие характеристические времена. Например, преимущественным механизмом рассеяния может быть упругое и анизотропное рассеяние, так что акт рассеяния не изменяет энергию и лишь незначительно отклоняет электрон. В этом случае по прошествии времени $\tau(E)$ электроны все ещё характеризуются импульсом преимущественно в направлении оси x и их энергия приблизительно та же, что и при вспрышивании. Позже, через время релаксации импульса $\tau_m(E)$ импульсы электронов randomизируются и релаксируют и суммарный импульс уже не направлен вдоль оси x , однако, средняя энергия все ещё близка к энергии при инжектировании, если доминантный механизм рассеяния все ещё остаётся упругим. Наконец, через несколько более длительное время, время релаксации энергии $\tau_E(E)$, вспрынутые электроны потеряют свою избыточную энергию и придут в равновесное состояние. Соотношение между этими характеристическими временами приблизительно такое:

$$\tau_E(E) \gg \tau_m(E) > / \approx \tau(E), \quad (2)$$

где отражено, что может потребоваться несколько актов неупругого рассеяния, чтобы сбросить избыточную энергию. Если рассеяние изотропное, т.е. электроны равновероятно рассеиваются в любых направлениях, то $\tau(E) = \tau_m(E)$.

Можно определить также характеристические длины рассеяния, такие как средняя длина свободного пробега (mean-free-path—mfp)

$$\Lambda(E) = v(E) \tau(E), \quad (3)$$

иначе среднее расстояние между актами рассеяния, или mfp релаксации импульса и mfp релаксации энергии, если это необходимо.

Скорости рассеяния и энергия. Фундаментальным понятием в теории рассеяния является матрица рассеяния $S(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}')$, переводящая систему частиц из первоначального состояния \mathbf{p} в некоторое конечное состояние \mathbf{p}' .

Скорость рассеяния, иначе вероятность рассеяния за единицу времени, есть просто единица, делённая на среднее время между соседними столкновениями, и получается путём суммирования по всем возможным конечным состояниям, а именно:

$$\frac{1}{\tau(\mathbf{p})} = \sum_{\mathbf{p}'} S(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}'). \quad (4)$$

В предположении, что электроны впрыскиваются в проводник с начальным импульсом, направленным вдоль оси x , для скорости импульсной релаксации, по аналогии с (4), имеем [2]:

$$\frac{1}{\tau_m(\mathbf{p})} = \sum_{\mathbf{p}'} S(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}') \frac{\Delta p_x}{p_x}. \quad (5)$$

Анизотропное рассеяние стремится отклонить электроны на небольшие углы, в результате чего время импульсной релаксации растёт, а соответствующая скорость падает. Аналогичным образом записывается скорость релаксации энергии через время соответствующей релаксации.

Время импульсной релаксации можно рассчитать из скорости перехода. Техника вычислений скорости перехода подробно изложена в [2]. Здесь мы обрисуем лишь её основные моменты. Рассмотрим акт рассеяния подробнее (рис. 3).

Пусть электрон с импульсом $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ и описываемый волновой функцией $\psi_i(\mathbf{r})$ оказался в области действия потенциала рассеяния $U_s(\mathbf{r}, t)$, который может быть как статическим (рассеяние на заряженных примесях), так и динамическим (рассеяние на фононах). В результате акта рассеяния первоначальный импульс электрона становится иным \mathbf{p}' , изменяется и его волновая функция на $\psi_f(\mathbf{r})$. Нужно рассчитать вероятность (за единицу времени) $S(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}')$ перехода электрона из первоначального состояния \mathbf{p} в конечное \mathbf{p}' .

В первом порядке теории возмущений

$$S(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}') = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{p',p}|^2 \delta(E' - E - \Delta E), \quad (6)$$

где матричный элемент перехода

$$|H_{p',p}|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_f^*(\mathbf{r}) U_s(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Выражение (6) известно в квантовой теории как золотое правило Ферми–Дирака [6, 7]. Фигурирующая в (6) δ -функция от-

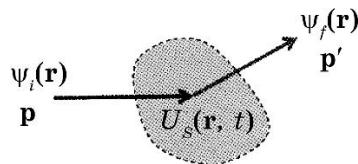


Рис. 3. Переход электрона из начального состояния в конечное в результате акта рассеяния на потенциале $U_s(\mathbf{r}, t)$.³

ветственна за сохранение энергии. В случае статического потенциала рассеяния (например, на заряженных примесях) энергия не релаксирует ($\Delta E = 0$). Для периодического потенциала с характерной частотой ω (колебания решётки) $\Delta E = \pm \hbar\omega$, что соответствует излучению или поглощению фона. В любом случае сначала нужно задаться потенциалом рассеяния, затем воспользоваться (6) и далее вычислить характерное время (4) или (5).

Согласно (4), скорость рассеяния зависит от числа конечных состояний при энергии $E(\mathbf{p}')$, доступных для электрона. Специфические механизмы рассеяния могут отбирать специальные конечные состояния, в чем мы убедимся ниже при обсуждении рассеяния на заряженных примесях, а в простейшем случае скорость рассеяния должна быть пропорциональной плотности конечных состояний. Для изотропного упругого рассеяния электронов в зоне проводимости

$$\frac{1}{\tau(E)} = \frac{1}{\tau_m(E)} \propto D(E - E_c), \quad (7)$$

а для изотропного неупругого рассеяния, когда электрон поглощает или излучает энергию $\hbar\omega$, например, при взаимодействии с фононом,

$$\frac{1}{\tau(E)} = \frac{1}{\tau_m(E - E_c)} \propto D(E \pm \hbar\omega - E_c). \quad (8)$$

Для простых зон параболического профиля известны аналитические выражения для времён рассеяния [2], а для более сложных зон не обойтись без численного суммирования по конечным состояниям.

В случае полупроводников времена рассеяния часто записывают в форме степенного закона

$$\tau_m(E) = \tau_{m0} \left(\frac{E - E_c}{kT} \right)^s, \quad (9)$$

где s — характерный показатель степени, соответствующий тому или иному механизму рассеяния. Например, рассеяние электронов на акустических фононах допустимо рассматривать как почти упругое и изотропное при комнатной температуре. Скорость рассеяния должна быть пропорциональной плотности состояний, которая для 3D-электронов при параболической зонной структуре полупроводника пропорциональна $(E - E_c)^{1/2}$, так что для времени рассеяния можно ожидать пропорциональность величине $(E - E_c)^{-1/2}$. Характерный показатель степени для рассеяния на акустических фононах $s = -1/2$. Для 2D-электронов плотность

состояний не зависит от энергии, так что характерный показатель степени $s = 0$. Для 1D-электронов плотность состояний пропорциональна $(E - E_C)^{-1/2}$ и характерный показатель степени в степенном законе (9) $s = +1/2$. Не всегда можно описать время рассеяния степенным законом, но если это возможно, тогда расчёты сильно упрощаются.

Когда при рассеянии учитываются электростатические взаимодействия, например, при рассеянии на заряженных примесях или при рассеянии на фононах в полярных средах, зависимость времени рассеяния от энергии иная. Как показано на рис. 4, расположенные случайным образом заряды вызывают флуктуации профиля дна зоны проводимости $E_C(x)$, приводящие к рассеянию электронов. Однако высокоэнергетические электроны чувствуют флуктуирующий потенциал в меньшей степени, чем электроны с более низкой энергией, так что в случае рассеяния на заряженных примесях или на полярных фононах можно ожидать, что скорость рассеяния $1/\tau(E)$ уменьшится (время рассеяния $\tau(E)$ увеличится) с ростом энергии электронов. Для 3D-электронов времени рассеяния в степенном законе соответствует значение $s = +3/2$ [2]. При рассеянии на неполярных фононах время рассеяния уменьшается с энергией электронов.

В отношении рассеяния на заряженных примесях важно отметить его анизотропию. Значительная доля электронов характеризуется большой энергией и почти не меняют свои траектории в поле заряженных примесей. В результате время релаксации импульса при рассеянии на заряженных примесях существенно больше среднего времени рассеяния: $\tau_m(E) \gg \tau(E)$.

Средняя длина свободного пробега также может быть записана в виде степенного закона. Из уравнения (3), помня, что для пара-

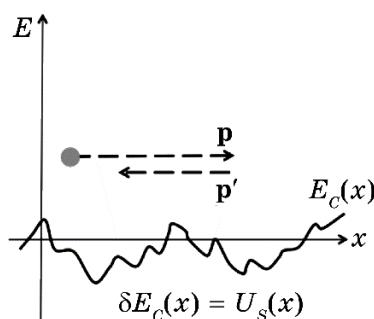


Рис. 4. Флуктуирующий потенциал, создаваемый случайно расположеными зарядами, иллюстрирует рассеяние на заряженных примесях. Электроны с высокой энергией чувствуют возмущающий потенциал в меньшей степени по сравнению с электронами с меньшей энергией и поэтому рассеиваются меньше.⁴

болицеских зон $v(E) \propto (E - E_C)^{1/2}$, имеем

$$\Lambda(E) = v(E) \tau(E) \propto (E - E_C)^{1/2} \left(\frac{E - E_C}{kT} \right)^s = \Lambda_0 \left(\frac{E - E_C}{kT} \right)^r, \quad (10)$$

где характеристический показатель степени для средней длины свободного пробега $r = s + 1/2$. Для рассеяния на акустических фононах в $3D$ $s = -1/2$, так что $r = 0$: средняя длина свободного пробега не зависит от энергии. При рассеянии на акустических фононах в $2D$ $s = 0$, так что $r = 1/2$: средняя длина свободного пробега увеличивается с ростом энергии электронов.

Коэффициент прохождения. Различие между прохождением $T_{SD}(E)$ от истока к стоку и $T_{DS}(E)$ от стока к истоку иллюстрируется на рис. 5. Величина $T_{SD}(E)$ есть отношение стационарного потока электронов, выходящего из стока, к потоку, инжектированному истоком, а величина $T_{DS}(E)$ — отношение потока электронов, выходящего из истока, к потоку, инжектированному стоком. При нулевом или небольшом напряжении на стоке можно ожидать, что оба напряжения одинаковы: $T_{SD}(E) \approx T_{DS}(E) = T(E)$.

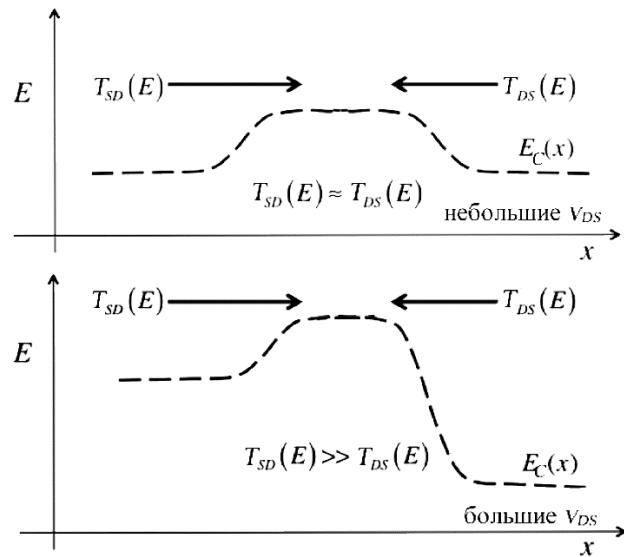


Рис. 5. Иллюстрация двух коэффициентов прохождения $T_{SD}(E)$ и $T_{DS}(E)$. При впрыскивании потока электронов истоком прохождение $T_{SD}(E)$ определяет долю электронов, покидающих сток, а при впрыскивании электронов стоком прохождение $T_{DS}(E)$ определяет долю электронов, покидающих исток. Верхний рисунок соответствует нулевому или небольшому напряжению V_{DS} , а нижний рисунок соответствует большому напряжению на стоке.⁵

Этот случай показан в верхней части рис. 5. В нижней части рисунка показана ситуация, когда напряжение на стоке велико. В этом случае совсем не очевидно, будут или не будут одинаковы $T_{SD}(E)$ и $T_{DS}(E)$, но можно показать, что в случае упругого рассеяния оба прохождения одинаковы. Однако при неупругом рассеянии они совершенно различны: $T_{DS}(E) \ll T_{SD}(E)$.

При моделировании тока в MOSFET тот факт, что $T_{DS}(E) \ll T_{SD}(E)$ при большом напряжении на стоке, не имеет большого значения, поскольку при большом V_{DS} поток электронов, инжектированных истоком, и так слишком незначителен. Таким образом, обычно предполагается, что достаточно вычислять лишь один коэффициент прохождения $T(E)$, который определяет прохождение в любом из направлений.

Ранее было показано, что коэффициент прохождения $T(E)$ связан со средней длиной пробега между столкновениями назад $\lambda(E)$ согласно (21/[1]):

$$T(E) = \frac{\lambda(E)}{\lambda(E) + L}. \quad (11)$$

Обращает на себя внимание то, что в выражении для коэффициента прохождения используется средняя длина пробега $\lambda(E)$, а не $\Lambda(E)$ по (3). Это уравнение (11) не сложно вывести [3, 4], как и не сложно убедиться в его справедливости.

Уравнение (11) пригодно для описания прохождения во всем интервале от баллистического предела до диффузионного. Когда длина проводника меньше средней длины свободного пробега, тогда

$$T(E) = \frac{\lambda(E)}{\lambda(E) + L} \rightarrow 1 \quad (L \ll \lambda(E)), \quad (12)$$

и перенос электронов в канале проводимости баллистический. Когда длина проводника велика по сравнению с длиной свободного пробега, тогда

$$T(E) = \frac{\lambda}{\lambda + L} \rightarrow \frac{\lambda}{L} \quad (L \gg \lambda). \quad (13)$$

Уравнение (11) описывает прохождение электронов по проводнику в отсутствии электрического поля. То, что происходит приложении электрического поля к каналу проводимости, иллюстрируется на рис. 6.

На рисунке 6 показан короткий канал проводимости, к которому приложено сильное электрическое поле. Равновесный поток электронов впрыскивается истоком. Электроны быстро наращивают кинетическую энергию, и скорость их рассеяния увеличивается. Моделирование электронного транспорта через короткие

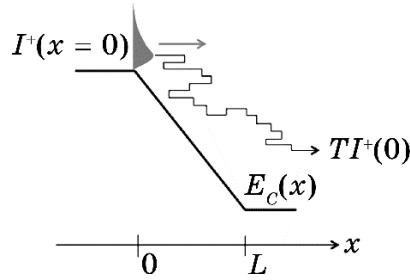


Рис. 6. Иллюстрация траектории электрона в коротком канале проводимости при высоком приложенном электрическом поле. Электроны впрыскиваются истоком из равновесного состояния, и большая их часть достигает стока, даже если и происходят акты рассеяния [8].⁶

каналы с большим перепадом напряжения, как в рассматриваемом случае, когда наблюдаются такие эффекты как резкие всплески скорости, одна из интригующих задач современной полуклассической теории транспорта [2]. Расчёт средней скорости в зависимости от положения электрона в проводнике весьма непростая задача, однако, детальное моделирование её с использованием понятия прохождения приводит к весьма понятным и простым результатам [8]. Обнаружено, что если инжектированные электроны проникают даже на короткое расстояние вглубь области с сильным электрическим полем, тогда даже если они и подвергаются актам рассеяния, то они всё равно обречены достичь конца канала проводимости [8]. Даже если имеет место сильное рассеяние, коэффициент прохождения может быть почти равен единице, поскольку сильное электрическое поле подхватывает электроны и выносит их из канала проводимости в стоковый терминал.

В высококачественном MOSFET при большом напряжении на стоке электрическое поле вблизи вершины барьера у входа в канал проводимости слабое, а вблизи стока сильное. Для понимания того, что происходит в такой ситуации, рассмотрим модель на рис. 7.

В этой модели энергетический профиль канала проводимости состоит из двух участков: короткого участка длиной L_1 с постоянным потенциалом и средней длиной свободного пробега λ_1 и длинного участка длиной L_2 с сильным электрическим полем. Прохождение через первый участок есть $T_1 = \lambda_1 / (L_1 + \lambda_1)$, а через второй участок — $T_2 \approx 1$. Суммарное прохождение, очевидно, будет $T \approx \lambda_1 / (L_1 + \lambda_1)$. Важным выводом из такого рассмотрения является следующий: прохождение через сложную структуру, состоящую из низкопольевого участка и далее через участок с высоким электрическим полем, контролируется длиной низкополье-

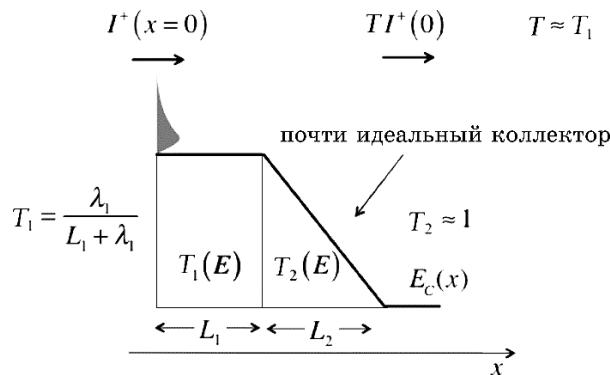


Рис. 7. Модельный профиль канала проводимости, иллюстрирующий прохождение электрона сначала через область с низким электрическим полем, а затем — с высоким электрическим полем.⁷

вого участка. На практике, когда электрическое поле меняется плавно вдоль канала проводимости, бывает трудно надёжно определить длину низкополевого участка [9, 10], но это проведённое выше простое рассмотрение физически наглядно поясняет результаты математического моделирования [8].

Подведём итоги обсуждения понятия коэффициента прохождения.

1. Прохождение связано со средней длиной свободного пробега назад $T = \lambda / (L + \lambda)$.
2. При баллистическом транспорте $T \rightarrow 1$, если $L \ll \lambda$.
3. При диффузионном транспорте $T \rightarrow \lambda / L \ll 1$, если $L \gg \lambda$.
4. Область в канале проводимости с высоким электрическим полем является хорошим коллектором электронов; $T \approx 1$.

5. В канале проводимости, в котором электрическое поле меняется от слабого значения до сильного значения, как это имеет место в MOSFET при большом напряжении на стоке, прохождение контролируется областью с низким электрическим полем.

Средняя длина свободного пробега назад. Мы пользуемся двумя разными понятиями средней длины свободного пробега. Длина Λ (3) есть среднее расстояние между двумя актами рассеяния. Именно этот смысл большинство физиков вкладывает в понятие «средней длины свободного пробега». Обратная величина $1/\Lambda$ есть вероятность рассеяния на единицу длины. Однако, в нашем контексте величина λ , как средняя длина свободного пробега назад, более существенна. Её обратная величина $1/\lambda$ есть вероятность на единицу длины того, что прямой (в положительном направлении) поток рассеивается назад (в обратном направлении). Прохождение (11) определяется через понятие величины λ . Как

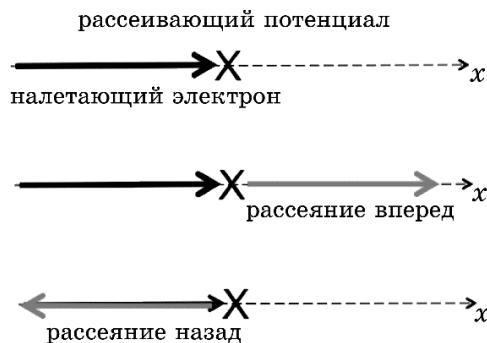


Рис. 8. Рассеяние вперёд и рассеяние назад в канале 1D [3, 4].⁸

связаны между собой понятия длин λ и Λ ?

Рисунок 8 иллюстрирует рассеяние в 1D-канале проводимости, например, в NW MOSFET.

Пусть рассеяние будет изотропным и среднее время между двумя актами рассеяния есть τ . Если электрон, движущийся в прямом направлении, совершил акт рассеяния через время τ , он с одинаковой вероятностью может рассеяться как вперёд, так и назад. Только рассеяние назад, которое в среднем происходит через время 2τ , существенно для поддержания тока. В соответствии с этим очевидным утверждением средняя длина свободного пробега назад в 1D-канале есть

$$\lambda(E) = 2v(E)\tau_m = 2\Lambda, \quad (14)$$

где используется время релаксации импульса, поскольку предполагается изотропное рассеяние, для которого $\tau_m = \tau$.

В 2D- и 3D-каналах определение средней длины свободного пробега назад предполагает усреднение по углам [11], как это показано на рис. 9 для канала 2D.

Для 2D-канала проводимости окончательно имеем

$$\lambda(E) = \frac{\pi}{2} v(E)\tau_m = \frac{\pi}{2} \Lambda, \quad (15)$$

а для 3D-канала $\lambda(E) = 4\Lambda/3$ [3, 4, 11]. Для корректного расчёта прохождения важно учитывать различие между двумя средними длинами λ и Λ .

Простое выражение для коэффициента прохождения (11) связывает среднюю длину свободного пробега назад λ и длину низкопольевой части канала проводимости, приходящейся на небольшую область вершины барьера. Для вычисления прохождения нужно знать величину λ . Её можно вычислить по (15) или

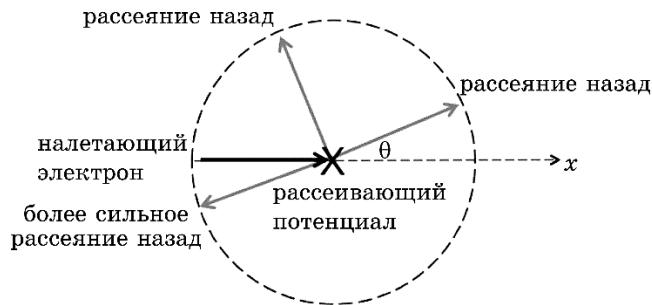


Рис. 9. Рассеяние вперёд и рассеяние назад в канале 2D.⁹

определить экспериментально. Ситуация в классическом понимании выглядит как задача диффузии — частицы инжектируются левым терминалом, диффундируют через канал и покидают его через противоположный терминал. Выходящий поток электронов определяется коэффициентом прохождения; в классической постановке задачи всё дело в коэффициенте диффузии. Тщательный анализ этой ситуации [3, 4] показывает, что имеет место следующее простое соотношение между коэффициентом диффузии и средней длиной свободного пробега назад λ , а именно,

$$D = \frac{v_T \langle \lambda \rangle}{2}, \quad (16)$$

где $\langle \lambda \rangle$ — средняя длина свободного пробега, усреднённая по энергии. Именно это удивительно простое соотношение открывает возможность определить среднюю длину свободного пробега экспериментально. Обратим только внимание на то, что выражение (16) пригодно лишь для невырожденной статистики электронов. Более общий случай статистики Ферми–Дирака применительно к этой задаче обсуждается в [3, 4].

Легче измерить подвижность, чем коэффициент диффузии, так что в литературе проще найти сведения о подвижности. Соотношение между ними даётся уравнением Эйнштейна:

$$\frac{D}{\mu} = \frac{kT}{q}, \quad (17)$$

которое, правда, справедливо вблизи равновесия, однако, и электроны в низкопольевой части канала в области вершины барьера, которая, собственно, и контролирует прохождение, тоже находятся вблизи равновесия.

Таким образом, налицо довольно простой путь оценить среднюю длину свободного пробега назад через измерение подвижности электронов. Сначала определяется коэффициент диффузии из по-

движности по (17), а затем — средняя длина свободного пробега по (16). Учёт вырождения, что важно в области выше порога, обсуждается в [3, 4].

В качестве примера вычислим среднюю длину свободного пробега и коэффициент прохождения 22 нм MOSFET. Рассмотрим n -Si MOSFET с каналом длины $L = 22$ нм при $T = 300$ К в квазиклассическом режиме. Пусть ориентация подложки (100) и заселена лишь нижняя подзона. Подвижность $\mu = 250$ см²/(В·с). Найдём $\langle \lambda \rangle$ и T .

Вычисляем коэффициент диффузии из подвижности по (17):

$$D = \mu \frac{kT}{q} = 6,5 \text{ см}^2/\text{с.}$$

Возьмём $m^* = 0,19m_0$, так что $v_T = 1,23 \cdot 10^7$ см/с, и определим $\langle \lambda \rangle$ по (16):

$$\langle \lambda \rangle = \frac{2D}{v_T} = \frac{2 \times 6,5}{1,2 \cdot 10^7} = 10,5 \text{ нм},$$

а далее определяем прохождение по (11):

$$T \approx \frac{\langle \lambda \rangle}{\langle \lambda \rangle + L} = \frac{10,5}{10,5 + 22} = 0,32.$$

Этот результат является приблизительным, поскольку величина $\langle \lambda \rangle$ в этом выражении не усреднялась по энергии, как того требует формула (11). Тем не менее, полученный результат говорит о том, что такой MOSFET в линейной области работает на одну треть в баллистическом режиме. При высоком напряжении на стоке электроны обладают большей энергией, что ведёт и к более интенсивному рассеянию. Однако дальнейшее рассмотрение, как это ни удивительно, покажет нам, что MOSFET при высоком напряжении на стоке работает ближе к баллистическому режиму, чем при низком напряжении.

Итак, существенные результаты таковы:

$$T(E) = \frac{\lambda(E)}{\lambda(E) + L}, \quad \lambda(E) = \frac{\pi}{2} v(E) \tau_m, \quad \langle \lambda \rangle = \frac{2D}{v_T}, \quad (18)$$

где под L нужно понимать низкопольевую часть канала проводимости. Множитель $\pi/2$ возникает из-за усреднения по углам в 2D-канале. Последнее уравнение показывает простой путь оценить среднюю длину свободного пробега через коэффициент диффузии в предположении невырожденной статистики. Далее мы рассмотрим модель прохождения MOSFET и выясним, каким образом рассеяние назад влияет на работоспособность транзисторов.

3. МОДЕЛЬ ПРОХОЖДЕНИЯ MOSFET

Перейдём к построению модели наноразмерных MOSFET с учётом рассеяния. Именно учёт рассеяния делает моделирование транспортных явлений трудной задачей, а в случае MOSFET — особенно сложной [9, 12]. Тем не менее, мы убедимся в том, что основные принципы моделирования MOSFET с учётом рассеяния легко понять и использовать далее для интерпретации экспериментальных данных и результатов вычислений при моделировании.

Итак, для тока мы имеем общее выражение (2/[1]) с учётом всех возможных режимов протекания тока

$$I_{DS} = \frac{2q}{h} \int T(E)M(E)(f_s(E) - f_d(E))dE \text{ [A].} \quad (19)$$

Если на сток подано большое напряжение, тогда $f_s(E) \gg f_d(E)$, и ток насыщения

$$I_{DSAT} = \frac{2q}{h} \int T(E)M(E)f_s(E)dE. \quad (20)$$

В квазиравновесном режиме ток небольшой, $f_s \approx f_d$, и для тока и проводимости на линейном участке имеем (10/[1]):

$$I_{DLIN} = G_{ch} V_{DS} \text{ [A]}, \quad G_{ch} = \frac{2q^2}{h} \int T(E)M(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE \text{ [См].} \quad (21)$$

По этим уравнениям можно вычислить линейный ток, величину I_{ON} и ток во всей области изменения V_{DS} от $V_{DS} = 0$ до $V_{DS} = V_{DD}$.

С целью упрощения дальнейших построений будем предполагать, что средняя длина свободного пробега не зависит от энергии:

$$T(E) = \frac{\lambda(E)}{\lambda(E) + L} \rightarrow T = \frac{\lambda_0}{\lambda_0 + L}, \quad (22)$$

так что выражения для прохождения будем считать соответствующим образом усреднёнными по энергии.

Резюме баллистической модели MOSFET. Выпишем окончательные результаты баллистической модели (69/[1]) следующим образом. Ток стока

$$I_{DS} = W |Q(V_{GS}, V_{DS})| F_{SAT} v_{inj}^{ball}. \quad (23)$$

Функция насыщения тока стока для обеих статистик даётся выражениями:

$$\begin{aligned}
F_{SAT} &= \left[\frac{1 - \mathfrak{I}_{1/2}(\eta_{FD}) / \mathfrak{I}_{1/2}(\eta_{FS})}{1 + \mathfrak{I}_0(\eta_{FD}) / \mathfrak{I}_0(\eta_{FS})} \right] \text{(Ферми–Дирак /FD),} \\
F_{SAT} &= \left[\frac{1 - e^{-qV_{DS}/kT}}{1 + e^{-qV_{DS}/kT}} \right] \text{(Максвелл–Больцман /MB),} \quad (24) \\
\eta_{FS} &= \frac{E_{FS} - E_C(0)}{kT}, \quad \eta_{FD} = \eta_{FS} - \frac{qV_{DS}}{kT}.
\end{aligned}$$

Баллистическая скорость впрыскивания

$$v_{inj}^{ball} = v_T \frac{\mathfrak{I}_{1/2}(\eta_{FS})}{\mathfrak{I}_0(\eta_{FS})} \text{ (FD), } v_{inj}^{ball} = v_T \text{ (MB), } v_T = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m^*}}. \quad (25)$$

Баллистический ток в линейной области

$$\begin{aligned}
I_{DLIN} &= W |Q(V_{GS}, V_{DS})| \left(\frac{v_{inj}^{ball}}{2kT/q} \right) \frac{\mathfrak{I}_{-1/2}(\eta_{FS})}{\mathfrak{I}_{1/2}(\eta_{FS})} V_{DS} \text{ (FD),} \\
I_{DLIN} &= W |Q(V_{GS}, V_{DS})| \left(\frac{v_T}{2kT/q} \right) V_{DS} \text{ (MB),} \quad (26)
\end{aligned}$$

а для тока насыщения имеем:

$$I_{DSAT} = W |Q(V_{GS}, V_{DS})| v_{inj}^{ball} \text{ (FD), } I_{DSAT} = W |Q(V_{GS}, V_{DS})| v_T \text{ (MB).} \quad (27)$$

Наконец, электронный заряд на вершине барьера

$$Q(V_{GS}, V_{DS}) = -q \frac{N_{2D}}{2} [\mathfrak{I}_0(\eta_{FS}) + \mathfrak{I}_0(\eta_{FD})] \text{ (FD),} \quad (28)$$

а для статистики Максвелла–Больцмана интегралы Ферми–Дирака просто сводятся к экспонентам.

Для учёта рассеяния, казалось бы, нужно эти уравнения умножить только на прохождение T . Мы далее убедимся, что это действительно так для линейного тока, но не для тока насыщения и не для электронного заряда.

Линейная область. Для вычисления линейного тока с учётом рассеяния начинаем с уравнения (21) для проводимости. Для числа мод пользуемся уравнением (60/[1]). При записи функции Ферми учтываем, что $E_F \approx E_{FS} \approx E_{FD}$. После вычисления интеграла получим уравнение, похожее на (47/[1]), в котором нужно лишь заменить прохождение в диффузионном пределе λ_0/L на прохождение T , как в исходном уравнении (21) для описания транспорта во всех режимах от баллистического до диффузионного, а именно,

$$I_{DLIN} = T \left[W \frac{2q^2}{h} \left(\frac{g_v \sqrt{2\pi m^* kT}}{2\pi\hbar} \right) \mathfrak{J}_{-1/2}(\eta_F) \right] V_{DS}, \quad (29)$$

которое есть ничто иное как уравнение баллистического тока в линейной области (61/[1]), умноженное на прохождение T .

Уравнение (29) справедливо для линейной области MOSFET, работающего во всех режимах от баллистического до диффузионного, однако, выглядит оно непривычно по сравнению с традиционным выражением (5/[13])

$$I_{DLIN} = \frac{W}{L} \mu C_{ox} (V_{GS} - V_T) V_{DS}. \quad (30)$$

В полном соответствии этих уравнений друг другу мы убедимся позже.

Область насыщения. Для вычисления тока в области насыщения начинаем с уравнения (20) и вычисляем интеграл таким же образом, как и в линейном случае выше. Окончательно получаем уравнение

$$I_{DSAT} = T W \frac{2q}{h} \left(\frac{g_v \sqrt{2m^* kT}}{\pi\hbar} \right) kT \frac{\sqrt{\pi}}{2} \mathfrak{J}_{1/2}(\eta_F), \quad (31)$$

которое является ничем иным как уравнением баллистического тока в области насыщения (64/[1]), умноженным на прохождение T . Уравнение (31) справедливо для области насыщения MOSFET, работающего во всех режимах от баллистического до диффузионного, однако, выглядит оно непривычно по сравнению с традиционным выражением (7/[13]) через скорость насыщения

$$I_{DSAT} = W C_{ox} (V_{GS} - V_T) v_{sat}. \quad (32)$$

Связь между этими уравнениями, полученными в разных моделях, обсудим позже.

От линейного тока до насыщения. Для вычисления тока при любом значении напряжения на стоке с учётом рассеяния начинаем с уравнения (19) с вычислением интегралов таким же образом, как и прежде. Окончательно получаем:

$$I_{DS} = T W \frac{q}{h} \left(\frac{g_v \sqrt{2\pi m^* kT}}{\pi\hbar} \right) kT [\mathfrak{J}_{1/2}(\eta_{FS}) - \mathfrak{J}_{1/2}(\eta_{FD})], \quad (33)$$

$$\eta_{FS} = \frac{E_{FS} - E_c(0)}{kT}, \quad \eta_{FD} = \eta_{FS} - \frac{qV_{DS}}{kT}.$$

Уравнение (33) отличается от аналогичного результата в баллистическом пределе (66/[1]) лишь умножением на прохождение T . Оно переходит в уравнение (29) для малых V_{DS} и в (31) для больших V_{DS} , в чем не сложно убедиться. Мы видим, что ток стока с учётом рассеяния отличается от баллистического тока лишь умножением на коэффициент прохождения T . Если же ток выразить через электронный заряд, то ситуация окажется не такой же простой, в чём мы сейчас убедимся.

Мы до сих пор рассматривали 2D-электроны. Не сложно вывести аналогичные формулы для 1D-электронов в NW MOSFET.

Выражение для тока через электронный заряд. Уравнение (33) в модели ЛДЛ справедливо для произвольного напряжения на стоке, но в нём не видна зависимость от инверсионного электронного заряда Q . Однако всегда предпочтительно выражать ток через заряд Q , связанный непосредственно с электростатикой структуры MOS. Для вычисления заряда Q нужно ввести в рассмотрение положительные потоки электронов, инжектированных истоком, которые заселяют состояния $+v_x$ на вершине барьера, и отрицательные потоки электронов, инжектированные стоком, которые заселяют состояния $-v_x$ на вершине барьера. В баллистических MOSFET результат нам известен в виде формул для тока и заряда (69/[1]). Этот результат изменится из-за необходимости учёта рассеяния назад, поскольку нам нужно учесть все возможности заселения состояний на вершине барьера. Как показано на рис. 10, как и прежде, у нас есть баллистический поток, инжектированный истоком, заселяющий состояния на вершине барьера, но добавляется также и возвратный поток рассеяния назад в направлении истока, а величина баллистического потока, инже-

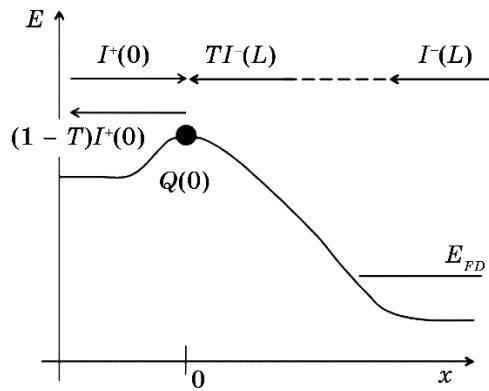


Рис. 10. Заселённость состояний на вершине барьера определяется тремя потоками электронов: со стороны истока, возвратным потоком рассеяния назад в направлении истока и потоком со стороны стока, уменьшённым на коэффициент прохождения.¹⁰

тированного стоком в направлении вершины барьера, уменьшается на коэффициент прохождения. Таким образом, уравнение для заряда (29) нужно заменить следующим уравнением:

$$Q(V_{GS}, V_{DS}) = -q \frac{N_{2D}}{2} [\mathfrak{J}_0(\eta_{FS}) + (1-T)\mathfrak{J}_0(\eta_{FS}) + T\mathfrak{J}_0(\eta_{FD})]. \quad (34)$$

Первое слагаемое в выражении для заряда на вершине барьера (34) есть баллистический поток, инжектированный истоком. Его величина зависит от положения электрохимического потенциала в истоке. Второе слагаемое есть вклад в заряд на вершине барьера от потока рассеяния назад в сторону истоке. Поскольку этот возвратный поток берет свое начало на истоке, он тоже зависит от положения электрохимического потенциала в истоке. Третье слагаемое обязано баллистическому потоку, берущему свое начало на стоке и потому зависящему от электрохимического потенциала на стоке и уменьшенному на коэффициент прохождения.

Уравнения (33) и (34) позволяют теперь выразить ток через электронный заряд. Для этого (33) умножим и разделим на заряд Q , так что

$$I_{DS} = TW \frac{|Q|}{|Q|} \frac{q}{h} \left(\frac{g_v \sqrt{2\pi m^* kT}}{\pi \hbar} \right) kT [\mathfrak{J}_{1/2}(\eta_{FS}) - \mathfrak{J}_{1/2}(\eta_{FD})], \quad (35)$$

а затем заряд в знаменателе заменим уравнением (34). После несложных алгебраических преобразований получаем следующие окончательные результаты с учётом рассеяния для тока, выраженного через электронный заряд, во всем диапазоне изменения напряжения на стоке:

$$\begin{aligned} I_{DS} &= W |Q(V_{GS}, V_{DS})| v_{inj} \frac{1 - \frac{\mathfrak{J}_{1/2}(\eta_{FD})}{\mathfrak{J}_{1/2}(\eta_{FS})}}{1 + \frac{T}{2-T} \frac{\mathfrak{J}_0(\eta_{FD})}{\mathfrak{J}_0(\eta_{FS})}}, \\ Q &= -q \frac{N_{2D}}{2} [\mathfrak{J}_0(\eta_{FS}) + (1-T)\mathfrak{J}_0(\eta_{FS}) + T\mathfrak{J}_0(\eta_{FD})], \quad (36) \\ v_{inj} &= v_{inj}^{ball} \left(\frac{T}{2-T} \right), \quad v_{inj}^{ball} = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m^*}} \frac{\mathfrak{J}_{1/2}(\eta_{FS})}{\mathfrak{J}_0(\eta_{FS})} = v_T \frac{\mathfrak{J}_{1/2}(\eta_{FS})}{\mathfrak{J}_0(\eta_{FS})}, \\ \eta_{FD} &= \eta_{FS} - \frac{qV_{DS}}{kT}. \end{aligned}$$

Полученные уравнения с учётом рассеяния можно сравнить с уравнениями (69/[1]) для баллистического тока. Так как $T < 1$,

скорость впрыскивания с учётом рассеяния назад v_{inj} меньше баллистической скорости впрыскивания: $v_{inj} < v_{inj}^{ball}$, что приводит к току, меньшему по сравнению с баллистическим током.

Уравнения (36) можно упростить для небольших и больших напряжений на стоке таким же образом, как было получено выражение (70/[1]). Для линейного участка тока получаем

$$\begin{aligned} I_{DLIN} &= W |Q(V_{GS})| T \frac{v_{inj}^{ball}}{2kT/q} \frac{\mathfrak{I}_{-1/2}(\eta_{FS})}{\mathfrak{I}_{1/2}(\eta_{FS})} V_{DS} \text{ (FD)}, \\ I_{DLIN} &= W |Q(V_{GS})| T \frac{v_T}{2kT/q} V_{DS} \text{ (MB)}, \end{aligned} \quad (37)$$

где обе скорости v_{inj}^{ball} и v_T нужно брать по (25). Аналогично получаем выражения для тока насыщения:

$$\begin{aligned} I_{DSAT} &= W |Q(V_{GS}, V_{DS})| \left(\frac{T}{2-T} \right) v_{inj}^{ball} \text{ (FD)}, \\ I_{DSAT} &= W |Q(V_{GS}, V_{DS})| \left(\frac{T}{2-T} \right) v_T \text{ (MB)}. \end{aligned} \quad (38)$$

При использовании статистики Ферми–Дирака нужно знать положение уровня Ферми. Его значение находим по известному значению электронного заряда из второго уравнения в (36).

Эти результаты, полученные с учётом рассеяния, сравним с баллистическими результатами (26) и (27). Оказывается, что линейный ток с учётом рассеяния отличается от линейного баллистического тока лишь умножением на прохождение T , а ток насыщения с учётом рассеяния получается из баллистического тока насыщения умножением его на $T/(2-T)$. Это различие, связанное с балансом потоков (34), определяющих электронный заряд при учёте рассеяния, мы обсудим ниже.

Уравнение (36) описывает цельную вольт-амперную характеристику Ландауэра–Датта–Лундстрома (ЛДЛ) MOSFET через электронный заряд на вершине барьера Q и коэффициент прохождения T . Однако эти уравнения не так просто использовать на практике, поскольку коэффициент прохождения T зависит от напряжения на стоке V_{DS} , что мы обсудим ниже.

Выходную характеристику ЛДЛ (36) можно вычислить следующим образом. Сначала вычисляем $Q(V_{GS}, V_{DS})$ из электростатики структуры MOS, используя, например, полуэмпирическое уравнение (46/[14]). Затем, задавшись значением Q во втором уравнении (36), вычисляем положение электрохимического потенциала истока η_{FS} . Это создаёт некоторые проблемы, потому что для этого нам нужно знать значение T и понять, как коэф-

фициент прохождения $T(V_{GS}, V_{DS})$ зависит от подачи напряжений. Далее вычисляем баллистическую скорость впрыскивания из четвёртого уравнения (36), а затем скорость впрыскивания с учётом рассеяния из третьего уравнения (36). Наконец, вычисляем ток в точке (V_{GS}, V_{DS}) из первого уравнения. Основная проблема вычислений по этой модели состоит в том, что до сих пор не существует достаточно хороших моделей для оценки $T(V_{GS}, V_{DS})$. Именно поэтому такое широкое применение нашла полуэмпирическая модель виртуального истока.

На практике часто используется невырожденная максвелль-больцмановская форма этих уравнений. Это ведёт к некоторой погрешности, особенно выше порога, однако, невырожденные уравнения намного проще, так что приходится выбирать между простотой вычислений и точностью. Отметим все же, что использование невырожденной статистики применительно к III-V FET может привести к слишком большим погрешностям.

Зависимость прохождения от напряжения на стоке. Несмотря на всю простоту предложенной выше модели MOSFET, на практике возникают вопросы, связанные с тем, каким образом учесть зависимость коэффициента прохождения от напряжения на стоке. Эту зависимость прохождения от V_{DS} демонстрирует рис. 11.

При низком напряжении на стоке электрическое поле невелико вдоль всего канала проводимости. Как уже обсуждалось ранее, прохождение определяется длиной низкополевой части канала, так что при низком стоковом напряжении

$$T_{LIN} = \frac{\lambda_0}{\lambda_0 + L}. \quad (39)$$

При высоком напряжении на стоке в качественном транзисторе низкополевая область — небольшая, длиной ℓ в самом начале

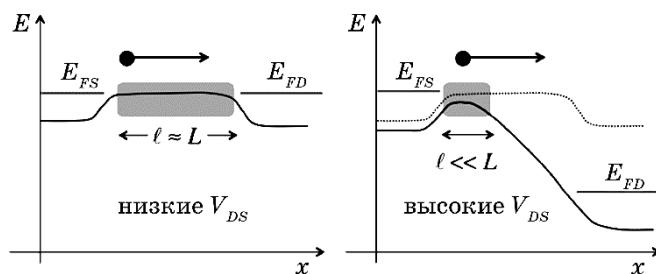


Рис. 11. Иллюстрация эффекта зависимости коэффициента прохождения от напряжения на стоке и почему этот эффект больше при больших V_{DS} , чем при меньших. Средняя длина свободного пробега в серой зоне предполагается $\sim \lambda_0$ в обоих случаях.¹¹

канала проводимости. Высокополевая область канала работает почти как идеальный коллектор электронов с $T \approx 1$. Как уже обсуждалось ранее, прохождение канала в этом случае определяется длиной низкополевого участка, так что при высоких напряжениях на стоке

$$T_{SAT} = \frac{\lambda_0}{\lambda_0 + \ell}. \quad (40)$$

Таким образом, приходим к выводу, что $T_{SAT} > T_{LIN}$, поскольку $\ell \ll L$. При высоком напряжении на стоке электроны в высокополевой области канала проводимости обладают большим запасом энергии и рассеиваются более интенсивно, чем при низком V_{DS} . Тем не менее, коэффициент прохождения выше при высоком V_{DS} , и транзистор демонстрирует ток, близкий к баллистическому пределу.

Расчёт протяжённости низкополевой области канала в зависимости от напряжений на затворе и стоке потребует, в принципе, самосогласованного решения задачи электростатики в присутствии потока электронов [9, 12]. Когда профиль канала $E_c(x)$ известен, протяжённость критической длины ℓ может быть рассчитана [10, 15, 16]. Альтернативным подходом может быть использование эмпирической функции насыщения стока и скорости вспрыскивания в модели виртуального истока.

Приведём численный пример обсуждаемых понятий на образце ETSOI MOSFET длиной $L = 25$ нм [17]. Параметры транзистора при 300 К таковы [18]:

$$v_{inj} = 0,82 \cdot 10^7 \text{ см/с}, \quad \lambda_0 = 10,5 \text{ нм}.$$

Воспользуемся также значением $v_T = 1,2 \cdot 10^7$ см/с согласно (15/[19]). Для T_{LIN} по (39) имеем:

$$T_{LIN} = \frac{\lambda_0}{\lambda_0 + L} = \frac{10,5}{10,5 + 25} = 0,33.$$

Для вычисления T_{SAT} пользуемся третьим уравнением из (36):

$$T_{SAT} = \frac{2}{1 + v_T/v_{inj}} = 0,8.$$

Как и ожидалось, прохождение намного больше при высоком напряжении на стоке. Длину критической области ℓ находим из (40):

$$\ell = \lambda_0 \left(\frac{1}{T_{SAT}} - 1 \right) = 2,6 \text{ нм} \ll L.$$

Таким образом, протяжённость узкого места на вершине барьера, определяющая ток, составляет приблизительно 10% от длины канала проводимости.

Может показаться странным, что линейный ток с учётом рассеяния (37) отличается от баллистического тока множителем T , тогда как ток насыщения (38) — множителем $T/(2-T)$. Причиной этого в конечном итоге является электростатика MOS, а объяснение этому обстоятельству может дать рассмотрение ситуации при высоком напряжении на стоке с пренебрежимо малым вспрыскиванием электронов на вершину барьера со стороны стока.

Рассмотрим сначала баллистическую ситуацию, показанную наверху рис. 12. Ток I_{ball}^+ вспрыскивается истоком. В этом случае заряд на вершине барьера создаётся лишь электронами, инжектированными истоком. Поскольку ток есть произведение заряда на скорость, то заряд на вершине барьера, в предположении статистики Максвелла–Больцмана,

$$\underline{Q}|_{x=0} = -\frac{I_{ball}^+}{W v_T}. \quad (41)$$

Теперь рассмотрим ситуацию с зарядом при наличии рассеяния. Как показано на рис. 12 внизу, заряд на вершине барьера формируется двумя потоками электронов: потоком электронов со стороны истока с положительными скоростями и обратным потоком электронов с отрицательными скоростями, так что суммарный заряд

$$\underline{Q}|_{x=0} = -\frac{I^+ + (1-T_{SAT})I^+}{W v_T} = -\frac{(2-T_{SAT})I^+}{W v_T}. \quad (42)$$

В качественном транзисторе электронный заряд на вершине барьера $\underline{Q}|_{x=0}$ определяется преимущественно электростатикой

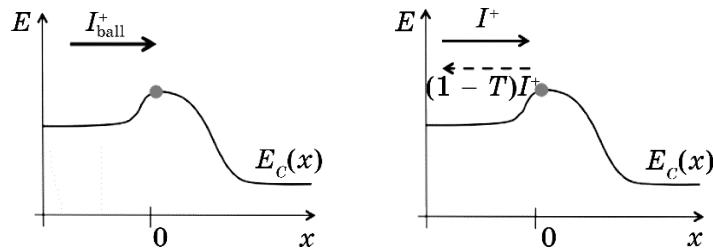


Рис. 12. Инжектированный и рассеянный назад поток электронов при высоком напряжении на стоке: баллистическая ситуация (слева) и ситуация с рассеянием назад (справа).¹²

MOS и не должен зависеть от транспорта: заряд в баллистических условиях (41) должен быть таким же, как и при учёте рассеяния (42). Уравнивая эти заряды, находим, что

$$I^+ = \frac{I_{ball}^+}{(2 - T_{SAT})}. \quad (43)$$

При учёте рассеяния $T < 1$, так что инжектированный меньший поток электронов создаёт на вершине тот же электронный заряд $\underline{Q}|_{x=0}$.

Ток стока больше инжектированного тока в T раз, так что для баллистического случая $T = 1$

$$I_{DS}^{ball} = I^+ = I_{ball}^+, \quad (44)$$

а для тока I_{DS} в общем случае ($T < 1$) с учётом (43) находим

$$I_{DS} = T_{SAT} I^+ = \frac{T_{SAT}}{(2 - T_{SAT})} I_{ball}^+. \quad (45)$$

Требование решающей роли электростатики MOS приводит к тому, что ток насыщения в условиях рассеяния равен баллистическому току насыщения, помноженному на $T/(2 - T)$.

Обсудим также, какой смысл имеет понятие подвижности в наноразмерных MOSFET. Согласно уравнению (50/[1]), подвижность пропорциональна средней длине свободного пробега. В транспортной теории понятие подвижности хорошо определено вблизи равновесия в массивном проводнике с длиной, во много раз превышающей среднюю длину свободного пробега [2]. В современных транзисторах длина канала проводимости сравнима со средней длиной свободного пробега и при высоком напряжении на стоке электроны далеки от состояния равновесия. И, тем не менее, практика показывает, что квазиравновесная подвижность надёжно описывает функционирование наноразмерных транзисторов. Как объяснить значимость подвижности для наноразмерных MOSFET? Как уже обсуждалось в связи с рис. 11, почти равновесная средняя длина свободного пробега λ_0 контролирует ток во всем диапазоне изменения напряжения на стоке. Пусть равновесный поток электронов впрыскивается истоком. При низком напряжении на стоке эти электроны остаются квазиравновесными во всем канале проводимости. При высоком напряжении на стоке электроны приобретают энергию, их скорость рассеяния увеличивается, а средняя длина свободного пробега уменьшается. Однако, как мы уже убедились, именно низкополевая область канала ответственна за прохождение. Электроны ква-

зира равновесны в этой области канала проводимости, их средняя длина свободного пробега контролирует ток, как при низких, так и при высоких напряжениях на стоке.

Экспериментально подтверждаемую корреляцию между функциональностью нанотранзисторов и подвижностью можно объяснить тем, что подвижность пропорциональна квазиравновесной средней длине свободного пробега, которая и контролирует ток нанотранзистора от низких до высоких значений напряжений на стоке. Конечно, это слишком очевидный аргумент. В короткоканальных транзисторах могут случаться перепады с механическим напряжением и допированием, так что электроны не находятся точно в равновесии. В очень коротких каналах электроны, входящие в канал со стороны истока, могут возбудить плазменные колебания вблизи истока, которые понизят среднюю длину свободного пробега [17, 20]. Этот эффект наблюдался экспериментально, однако, утверждение о том, что ток при высоком напряжении на стоке надёжно коррелирует с квазиравновесной подвижностью, как представляется, вполне соответствует сложившимся представлениям о физике процессов в нанотранзисторах и приводит к достаточно точным результатам на практике.

Подведём итоги. Была подробно рассмотрена качественная картина явлений рассеяния электронов в канале проводимости нанотранзисторов и были сформулированы важнейшие результаты в виде сводки формул (18), в которой ключевым является понятие о коэффициенте прохождения $T(E)$, связывающем среднюю длину свободного пробега назад $\lambda(E)$ с длиной канала проводимости L . Затем обобщённая теория транспорта Ландауэра–Датта–Лундстрома позволила построить модель прохождения MOSFET с учётом рассеяния электронов. Ограничения, накладываемые электростатикой MOS, учтены в выражении Ландауэра для тока (19). Итогом явилась модель прохождения MOSFET в виде сводки формул (36) для вычисления линейной области и области насыщения выходной характеристики нанотранзистора, которую полезно сравнить с баллистической моделью MOSFET (69/[1]). Если транзистор работает в подпороговом режиме, можно воспользоваться невырожденной статистикой. Однако, в режиме выше порога зона проводимости на вершине барьера близка или даже ниже уровня Ферми, так что нужно пользоваться статистикой Ферми–Дирака. Тем не менее, стало практикой в теории устройств со структурой MOS использовать невырожденную статистику Максвелла–Больцмана, поскольку использование её сильно упрощает расчёты, ведёт к более простым формулам и делает теорию более понятной. На практике также обычно некоторые параметры транзистора не известны с достаточной точностью, и в случае использования невырожденной статистики они

могут рассматриваться в качестве параметров подгонки, обеспечивая вполне приемлемые результаты.

Полученные уравнения хорошо согласуются с физикой процессов в линейной области, как и в области насыщения, чего нельзя сказать обо всей области изменения напряжения на стоке, поскольку у нас нет достаточно надёжной модели для зависимости $T(V_{DS})$. Далее будет показано, как можно объединить модель прохождения и модель виртуального истока и таким образом выйти на моделирование всей цельной выходной характеристики MOSFET.

В основу настоящего обзора положены лекции Марка Лундстрема ‘Fundamentals of Nanotransistors’ [5], прочитанные им в 2016 году в рамках инициативы Purdue University/nanohub.org/u.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Yu. A. Kruglyak, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **17**, No. 1: 25 (2019) (in Russian); Ю. А. Кругляк, *Нanosistemi, наноматеріали, нанотехнології*, **17**, вип. 1: 25 (2019).
2. M. Lundstrom, *Fundamentals of Carrier Transport* (Cambridge, U.K.: Cambridge Univ. Press: 2000).
3. M. Lundstrom and C. Jeong, *Near-Equilibrium Transport. Fundamentals and Applications* (Singapore: World Scientific: 2013).
4. Yu. A. Kruglyak, *Nanoelektronika ‘Snizu–Vvverkh’* (Odessa: TEhS: 2015) (in Russian); Ю. А. Кругляк, *Наноелектроника «снизу–вверх»* (Одесса: ТЭС: 2015).
5. M. Lundstrom, *Fundamentals of Nanotransistors* (Singapore: World Scientific: 2018); www.nanohub.org/courses/NT.
6. P. A. M. Dirac, *Proc. Royal Soc. A*, **114**: 243 (1927).
7. E. Fermi, *Nuclear Physics* (Chicago: Univ. of Chicago Press: 1950).
8. P. J. Price, *Semiconductors and Semimetals*, **14**: 2498 (1979).
9. P. Palestri, D. Esseni, S. Eminente, C. Fiegn, E. Sangiorgi, and L. Selmi, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **52**: 2727 (2005).
10. R. Clerc, P. Palestri, L. Selmi, and G. Ghibaudo, *J. Appl. Phys.*, **110**: 104502 (2011).
11. Changwook Jeong, Raseong Kim, M. Luisier, S. Datta, and M. Lundstrom, *J. Appl. Phys.*, **107**: 023707 (2010).
12. M. V. Fischetti, T. P. O'Regan, N. Sudarshan, C. Sachs, S. Jin, J. Kim, and Y. Zhang, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **54**: 2116 (2007).
13. Yu. A. Kruglyak, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **16**, No. 2: 233 (2018) (in Russian); Ю. А. Кругляк, *Нanosistemi, наноматеріали, нанотехнології*, **16**, вип. 2: 233 (2018).
14. Yu. A. Kruglyak, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **16**, No. 4: 599 (2018) (in Russian); Ю. А. Кругляк, *Нanosistemi, наноматеріали, нанотехнології*, **16**, вип. 4: 599 (2018).
15. G. Gildenblat, *J. Appl. Phys.*, **91**: 9883 (2002).
16. S. Rakheja, M. Lundstrom, and D. Antoniadis, *Intern. Electron Dev. Mtg. (IEDM), Technical Digest*, 35.1.1 (2014).

17. T. Uechi, T. Fukui, and N. Sano, *Phys. Status Solidi C*, **5**: 102 (2008).
18. A. Majumdar and D. A. Antoniadis, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **61**: 351 (2014).
19. Yu. A. Kruglyak, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **17**, No. 1: 57 (2019) (in Russian); Ю. А. Кругляк, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **17**, вип. 1: 57 (2019).

Odesa State Environment University,
15, Lvivska Str.,
65016 Odesa, Ukraine

¹ **Fig. 1.** Illustration of the ballistic (left) and quasi-ballistic (right) electron transfer. In both cases, the trajectories of the electron injected by the source at certain energy are shown. Scattering is a stochastic process; so, the trajectory on the right is one of many possible trajectories.

² **Fig. 2.** Qualitative visualization of different characteristic scattering times. At a moment when $t = 0$, electrons with the same pulses are injected into the conductor in one direction. Electrons experience on average one collision in time $t \approx \tau(E)$. The total momentum of the initial ensemble of electrons is zeroed in time $t \approx \tau_m(E) \geq \tau(E)$, and the energy takes its equilibrium value in time $t \approx \tau_E(E) > \tau_m(E) \geq \tau(E)$. The length of the vectors in figures is symbolically related to the energy [2, 4].

³ **Fig. 3.** The transition of the electron from the initial state to the final one because of the scattering event on the potential $U_S(\mathbf{r}, t)$.

⁴ **Fig. 4.** The fluctuating potential produced by randomly located charges illustrates the scattering by charged impurities. Electrons with high energy feel the perturbing potential to a lesser extent as compared to electrons with lower energy and therefore dissipate less.

⁵ **Fig. 5.** Illustration of two transmission coefficients $T_{SD}(E)$ and $T_{DS}(E)$. When the electron flux is injected by the source, the transmission $T_{SD}(E)$ determines the fraction of electrons leaving the drain, and when the electrons are injected by the sink, the transmission $T_{DS}(E)$ determines the fraction of electrons leaving the source. The upper figure corresponds to zero or small voltage V_{DS} , and the bottom figure corresponds to a large voltage on the drain.

⁶ **Fig. 6.** Illustration of the trajectory of an electron in a short conduction channel with a high applied electric field. Electrons are injected by the source from the equilibrium state, and most of them reach the drain even if scattering events occur [8].

⁷ **Fig. 7.** The model profile of the conduction channel, illustrating the passage of an electron first through a region with a low electric field, and then with a high electric field.

⁸ **Fig. 8.** Scattering forward and backward scattering in channel 1D [3, 4].

⁹ **Fig. 9.** Scattering forward and backward scattering in channel 2D.

¹⁰ **Fig. 10.** The population of states at the barrier top is determined by three fluxes of electrons: from the source side, a backward flow in the direction of the source and a flow from the side of the drain, reduced by the transmission coefficient.

¹¹ **Fig. 11.** An illustration of the effect of the dependence of the transmission coefficient on the voltage on the drain and why this effect is greater for larger voltages than for smaller ones. The mean free path in the grey zone is assumed in both cases.

¹² **Fig. 12.** Injected and back-scattered electron flow at high voltage on the drain: the ballistic situation (at the top) and the situation with backward scattering (bottom).

PACS numbers: 72.20.Dp, 73.23.Ad, 73.40.-c, 73.50.Bk, 84.32.Ff, 85.30.De, 85.35.-r

Физика нанотранзисторов: объединение модели прохождения и модели виртуального истока — модель MVS-прохождения

Ю. А. Кругляк

*Одесский государственный экологический университет,
ул. Львовская, 15,
65016 Одесса, Украина*

Показано, что модель прохождения может быть тесно увязана с моделью виртуального истока. Простой заменой диффузионной подвижности μ в модели виртуального истока на кажущуюся подвижность μ_{app} для линейного тока получаем корректные результаты от баллистического предела до диффузионного предела. Заменой лимитирующей рассеянием скорости насыщения v_{sat} на скорость вспрыскивания v_{inj} получаем корректную величину тока I_{ON} . Сравнение экспериментально измеренных характеристик показывает, что нанотранзисторы на кремниевой подложке работают весьма далеко от баллистического предела, тогда как наноразмерные III-V FET работают очень близко к баллистическому пределу. К модели прохождения есть две серьёзные претензии. Одна из них связана с трудностью вычисления зависимости $I_{DS} \propto V_{DS}$ из-за проблем расчёта зависимости $T \propto V_{DS}$. А другая вызвана трудностями предсказания тока I_{ON} , что, в свою очередь, связано с трудностью вычисления критической длины ℓ при высоком напряжении на стоке, в результате чего трудно предсказать величину T_{SAT} . Из-за этих ограничений модели прохождения и виртуального истока объединяют таким образом, что параметры модели прохождения берутся из вписывания экспериментальных результатов в модель виртуального истока, а физический смысл параметров берётся из модели прохождения. Показано, каким образом можно анализировать ВАХ нанотранзисторов на основе модели MVS/прохождения. Разнообразие типов транзисторов порождает новые частные задачи, однако методология анализа экспериментальных данных принципиально не меняется. Подчёркивается, что применение модели MVS/прохождения обосновано, если транзистор собран качественно. Для таких транзисторов модель позволяет надёжно получить физически значимые параметры.

Показано, що модель проходження може бути тісно пов'язаний із моделем віртуального витоку. Простою заміною дифузійної рухливості μ в моделю віртуального витоку на позірну рухливість μ_{app} для лінійного струму одержуємо коректні результати від балістичної границі до дифузійної границі.

Заміною лімітованої розсіянням швидкості наситу v_{sat} на швидкість впорскування v_{inj} одержуємо коректну величину струму I_{ON} . Порівняння експериментально вимірюних характеристик показує, що нанотранзистори на кремнійовій підкладинці працюють достатньо далеко від балістичної границі, тоді як нанорозмірні III–V FET працюють дуже близько до балістичної границі. До моделю проходження є дві серйозні претензії. Одна з них пов’язана з труднощами обчислення залежності $I_{DS} \propto V_{DS}$ через проблеми розрахунку залежності $T \propto V_{DS}$. А іншу спричинено труднощами передбачення струму I_{ON} , що, в свою чергу, пов’язано з труднощами обчислення критичної довжини ℓ при високій напрузі на стоці, в результаті чого важко передбачити величину T_{SAT} . Через ці обмеження моделі проходження та віртуального витоку об’єднують таким чином, що параметри моделю проходження беруться з вписування експериментальних результатів у модель віртуального витоку, а фізичний зміст параметрів береться з моделю проходження. Показано, яким чином можна аналізувати ВАХ нанотранзисторів на основі моделю MVS/проходження. Різноманітність типів транзисторів породжує нові окремі завдання, однак методологія аналізи експериментальних даних принципово не змінюється. Підкреслюється, що застосування моделю MVS/проходження обґрунтоване, якщо транзистор зібрано якісно. Для таких транзисторів модель уможливлює надійно одержати фізично значущі параметри.

As shown, the transmission model can be closely related to the virtual source model. By simple replacing the diffusion mobility μ within the virtual source model by the apparent mobility μ_{app} for a linear current, we obtain the correct results from the ballistic limit to the diffusion limit. By replacing the saturation rate v_{sat} limited by scattering by the injection rate v_{inj} , we obtain the correct value of the current I_{ON} . A comparison of the experimentally measured characteristics shows that nanotransistors on a silicon substrate work very far from the ballistic limit, while nanosize III–V FETs work very close to the ballistic limit. There are two serious shortcomings concerning the model of passage. One of them is conditioned by the difficulty of calculating the dependence $I_{DS} \propto V_{DS}$ due to the problems of calculating the dependence $T \propto V_{DS}$. Another one is due to the difficulties in predicting the current I_{ON} that, in turn, is due to the difficulty of calculating the critical length ℓ at a high voltage on the drain; because of that, it is difficult to predict the magnitude of T_{SAT} . Because of these limitations, the transmission model and the virtual source model are combined in such a way that the parameters of the transmission model are taken from the insertion of the experimental results into the virtual source model, and the physical meaning of the parameters is taken from the transmission model. It is shown how it is possible to analyse the volt-ampere characteristics of nanotransistors on the basis of the MVS/passage model. The variety of types of transistors generates new particular problems; however, the methodology for analysing experimental data does not fundamentally change. As stressed, the application of the MVS/transmission model is justified, if the transistor is assembled qualitatively. For such transistors, the model makes it possible to obtain physically meaningful parameters reliably.

Ключевые слова: наноэлектроника, полевой транзистор, MOSFET, мо-

дель ЛДЛ, метрика транзисторов, модель MVS/прохождения.

Ключові слова: наноелектроніка, польовий транзистор, MOSFET, модель ЛДЛ, метрика транзисторів, модель MVS/проходження.

Key words: nanoelectronics, field effect transistor, MOSFET, LDL model, transistor metrics, MVS/transmission model.

(Получено 17 марта 2019 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В заключение предстоит объединить модель прохождения и модель виртуального истока. Уравнения (36/[1]) дают сводку формул модели прохождения для расчёта выходных характеристик MOSFET. Ток стока в модели виртуального истока в нужной точке (V_{GS}, V_{DS}) выходной характеристики вычисляется по уравнению (18/[2]), используя для вычисления заряда (19/[2]), а для вычисления скорости (24–26/[2]). Установим связь между этими двумя моделями.

Начинаем с уравнения (18/[2]) для тока в виде произведения заряда на скорость:

$$I_{DS} = W \left| Q(V_{GS}, V_{DS}) \right|_{x=0} \times \left| v_x(V_{GS}, V_{DS}) \right|_{x=0}. \quad (1)$$

Электронный заряд вычисляем из электростатики MOS. Далее определяем среднюю скорость электронов на вершине барьера — по-разному в модели прохождения и в модели виртуального истока. **Резюме модели прохождения.** Пусть поведение электронов в канале проводимости подчиняется статистике Максвелла–Больцмана (MB). Ток даётся уравнением (36/[1]). Заряд в нужной точке (V_{GS}, V_{DS}) определяется электростатикой MOS. В случае статистики MB нет нужды знать значение энергии фермиевского уровня. Скорость впрыскивания

$$v_{inj} = v_T \left(\frac{T}{2 - T} \right), \quad (2)$$

где баллистическая скорость впрыскивания v_T даётся выражением (25/[2]) в максвелл–больцмановском пределе:

$$v_T = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m^*}}. \quad (3)$$

Средняя скорость электронов на вершине барьера в точке (V_{GS}, V_{DS})

$$\underline{v_x(V_{GS}, V_{DS})}_{x=0} = F_{SAT}(V_{DS}) v_{inj}, \quad (4)$$

где

$$F_{SAT}(V_{DS}) = \frac{1 - e^{-qV_{DS}/kT}}{1 + \left(\frac{T}{2-T}\right)e^{-qV_{DS}/kT}}. \quad (5)$$

Ток вычисляем окончательно по (1) с учётом терминальных сопротивлений.

Трудности в этом алгоритме вычислений связаны только лишь с расчётом $T(V_{DS})$.

Для низких V_{DS} прохождение берётся по (39/[1]):

$$T_{LIN} = \frac{\lambda_{LIN}}{\lambda_{LIN} + L}, \quad (6)$$

а для высоких V_{DS} — по (40/[1]):

$$T_{SAT} = \frac{L_{SAT}}{L_{SAT} + \ell}. \quad (7)$$

Как уже обсуждалось ранее,

$$\lambda_{LIN} \approx \lambda_{SAT} = \lambda_0. \quad (8)$$

Протяжённость критической длины ℓ оценить не так просто [3–5], а вот выражения для линейного тока и тока насыщения в MOSFET ЛДЛ легко увязать с уравнениями в модели VS. Согласно (37/[1]) и (38/[1]), эти выражения следующие:

$$\begin{aligned} I_{DLIN} &= W |Q(V_{GS})| T_{LIN} \frac{v_T}{2kT/q} V_{DS}, \\ I_{DSAT} &= W |Q(V_{GS})| v_{inj} = W |Q(V_{GS})| \left(\frac{T_{SAT}}{2 - T_{SAT}} \right) v_T. \end{aligned} \quad (9)$$

Сейчас убедимся, что эти уравнения легко увязать с соотношениями, принятыми в традиционной модели MOSFET и в модели виртуального истока.

Резюме модели виртуального истока. Эта модель также начинается с уравнения (1), но средняя скорость на вершине барьера вычисляется согласно (24/[2])

$$\langle v_x(V_{GS}, V_{DS}) \rangle \Big|_{x=0} = F_{SAT}(V_{DS}) v_{sat}, \quad (10)$$

где зависимость средней скорости от напряжения на стоке даётся эмпирической функцией насыщения тока стока (25/[2]):

$$F_{SAT}(V_{DS}) = \frac{V_{DS}/V_{DSAT}}{\left[1 + (V_{DS}/V_{DSAT})^\beta\right]^{1/\beta}}, \quad (11)$$

где

$$V_{DSAT} = \frac{v_{sat}L}{\mu}. \quad (12)$$

Заряд вычисляется, скажем, по (19/[2]). Учесть также стоит терминальные сопротивления.

Для небольших напряжений на стоке

$$F_{SAT} \rightarrow V_{DS}/V_{DSAT}$$

и

$$\underbrace{\langle v_x(V_{GS}, V_{DS}) \rangle}_{x=0} \rightarrow \mu V_{DS}/L.$$

Линейный ток в модели VS

$$I_{DLIN} = \frac{W}{L} |Q(V_{GS})| \mu V_{DS} \quad (13)$$

совпадает с уравнением в традиционной модели MOSFET. Для больших значений V_{DS} уравнение (10) сводится к традиционному выражению для скорости насыщения

$$I_{DSAT} = W |Q(V_{GS}, V_{DS})| v_{sat}. \quad (14)$$

По существу, модель виртуального истока — это полуэмпирическая модель, позволяющая вписаться в экспериментально измеренную выходную характеристику. В случае короткоканальных MOSFET параметры μ и v_{sat} нужно подогнать:

$$\mu \rightarrow \mu_{app}, v_{sat} \rightarrow v_{inj}. \quad (15)$$

Ранее было показано [2], что в баллистическом пределе кажущаяся подвижность μ_{app} и скорость впрыскивания v_{inj} имеют ясный физический смысл. Далее мы интерпретируем эти два параметра уже с учётом рассеяния.

2. ОБЪЕДИНЕНИЕ МОДЕЛИ ПРОХОЖДЕНИЯ И МОДЕЛИ ВИРТУАЛЬНОГО ИСТОКА

Наша задача сейчас, объединяя обе модели, понять физический

смысл кажущейся подвижности и скорости впрыскивания.

Линейная область. Используя выражение (39/[1]) для прохождения $T_{LIN} = \lambda_0/(\lambda_0 + L)$, перепишем (9) следующим образом:

$$\begin{aligned} I_{DLIN} &= \frac{W}{L} |Q(V_{GS})| (T_{LIN} L) \left(\frac{v_T}{2kT/q} \right) V_{DS} = \\ &= \frac{W}{L} |Q| \left(\frac{1}{(1/\lambda_0) + (1/L)} \right) \left(\frac{v_T}{2kT/q} \right) V_{DS}. \end{aligned} \quad (16)$$

Вспоминаем определение подвижности (50/[6])

$$\mu = \frac{D}{kT/q} = \frac{v_T \lambda_0}{2kT/q} \quad (17)$$

и баллистической подвижности (54/[6])

$$\mu_B = \frac{v_T L}{2kT/q}. \quad (18)$$

Используя их, переписываем (16) в виде

$$I_{DLIN} = \frac{W}{L} |Q| \left(\frac{1}{(1/\mu) + (1/\mu_B)} \right) V_{DS} = \frac{W}{L} |Q| \mu_{app} V_{DS}, \quad (19)$$

где кажущаяся подвижность определяется как

$$\frac{1}{\mu_{app}} = \frac{1}{\mu} + \frac{1}{\mu_B}. \quad (20)$$

Подобный рецепт нахождения результирующей величины как суммы двух независимых процессов применительно к электрическому сопротивлению известен как правило Матиссена [4].

Как уже обсуждалось ранее [2], баллистическая подвижность соответствует такой подвижности, когда средняя длина свободного пробега становится равной длине канала проводимости. Электроны рассеиваются интенсивно в контактах истока и стока, так что когда канал проводимости оказывается баллистическим, то расстояние между двумя последовательными актами рассеяния оказывается равным длине канала проводимости. Используя баллистическую подвижность в (19), линейный ток в баллистическом MOSFET может быть записан в традиционной диффузионной форме (13).

Согласно (20), кажущаяся подвижность MOSFET всегда меньше наименьшей из двух подвижностей — баллистической μ_B или диффузионной μ . Для протяжённого канала MOSFET $\mu \ll \mu_B$, и кажущаяся подвижность ограничена диффузионной подвижностью. В

случае нанотранзисторов $\mu_B \ll \mu$, и кажущаяся подвижность определяется баллистической подвижностью. Обратим внимание на то, что традиционное выражение для линейного тока (13) может ошибочно предсказать ток выше баллистического предела, если канал проводимости достаточно короткий, но если традиционную подвижность заменить кажущейся подвижностью, то это не случится.

В линейной области MOSFET ведёт себя как резистор, контролируемый приложенным напряжением на затворе (рис. 1).

Из (19) следует, что сопротивление канала проводимости

$$R_{ch} = \frac{V_{DS}}{I_{DLIN}} = \frac{L}{W} \frac{1}{|Q| \mu_{app}}. \quad (21)$$

На практике обычно учитываются терминальные сопротивления, так что линейный ток

$$I_{DLIN} = \frac{V_{DS}}{R_{ch} + R_S + R_D} = \frac{V_{DS}}{R_{TOT}}. \quad (22)$$

Вписывая экспериментально измеренную входную характеристику в её линейной области в модель виртуального истока, можно извлечь значения терминальных сопротивлений и кажущейся подвижности.

Итак, было показано, что линейный ток в модели прохождения (19) может быть записан в диффузионной форме (13), принятой в модели виртуального истока, если традиционную диффузионно

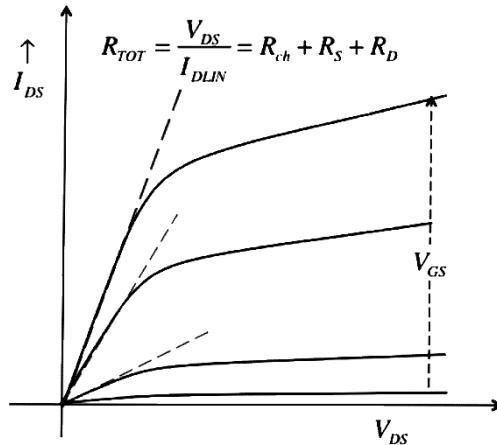


Рис. 1. Иллюстрация того, как линейный ток связан с сопротивлением канала и терминальными сопротивлениями. Для заданного напряжения на затворе сопротивление канала проводимости (21) обратно пропорционально кажущейся подвижности.¹

контролируемую подвижность μ заменить кажущейся подвижностью μ_{app} .

Область насыщения. Уравнение (9) свидетельствует о том, что в области насыщения важную роль играет множитель $T_{SAT}/(2 - T_{SAT})$. Согласно (7), с учётом (8) этот множитель можно переписать в виде

$$\frac{T_{SAT}}{2 - T_{SAT}} = \frac{\lambda_0}{\lambda_0 + 2\ell}. \quad (23)$$

Тогда скорость впрыскивания (2) —

$$v_{inj} = \frac{T_{SAT}}{2 - T_{SAT}} v_T = \frac{\lambda_0 v_T}{\lambda_0 + 2\ell} = \frac{1}{(1/v_T) + \ell / (\lambda_0 v_T / 2)}. \quad (24)$$

Вспоминая определение коэффициента диффузии (19/[6]) $D = v_T \lambda_0 / 2$, перепишем (24) иначе:

$$v_{inj} = \left(\frac{1}{v_T} + \frac{1}{D/\ell} \right)^{-1} \quad (25)$$

или

$$\frac{1}{v_{inj}} = \frac{1}{v_T} + \frac{1}{D/\ell}. \quad (26)$$

Согласно (26), приходим к выводу, что скорость впрыскивания в MOSFET всегда меньше, чем наименьшая из двух величин — скорости баллистического впрыскивания и величины D/ℓ , равной скорости, с которой электроны диффундируют через узкое место на вершине барьера длины ℓ . Если длина ℓ достаточно протяжённая или коэффициент диффузии D небольшой, то $D/\ell \ll v_T$, и скорость впрыскивания контролируется скоростью диффузии. Если же длина ℓ невелика или коэффициент диффузии D большой, то $D/\ell \gg v_T$, и скорость впрыскивания не может быть больше баллистической скорости впрыскивания, но может быть намного меньше.

Рисунок 2 служит иллюстрацией того, что происходит в наноразмерном MOSFET в режиме «ON». Электроны диффундируют через узкое место канала, но они не могут двигаться со скоростью быстрее, чем тепловая скорость, поскольку причиной диффузии является случайное тепловое движение. После диффузии через узкое место электроны попадают в высокополевую область канала проводимости, в которой электрическое поле подхватывает электроны и выносит их в сток. Узкое место канала аналогично базе в биполярном транзисторе, а высокополевая область аналогична коллектору.

Таким образом, было показано, что ток насыщения (9) в модели

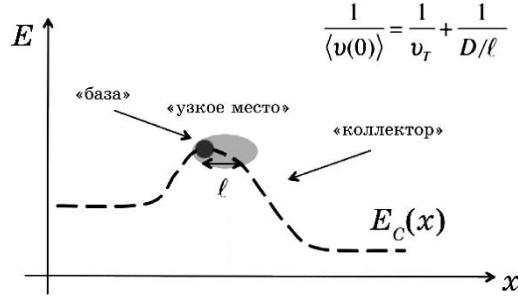


Рис. 2. Зонная диаграмма MOSFET в режиме «ON», демонстрирующая узкое место для тока с небольшим электрическим полем и высокополевую область канала проводимости. Это узкое место аналогично базе в биполярном транзисторе, а высокополевая область аналогична коллектору.²

прохождения может быть записан в традиционной форме (14) через скорость насыщения, принятой в модели VS, если традиционную диффузионно контролируемую скорость v_{sat} заменить скоростью впрыскивания v_{inj} (26). Предельным значением скорости впрыскивания является баллистическая скорость впрыскивания v_T .

Вписывая экспериментальные данные в модель виртуального истока, мы находим кажущуюся подвижность μ_{app} и скорость впрыскивания v_{inj} . Если экспериментальные данные относятся к длинноканальному транзистору, то определим и стандартную диффузионную подвижность μ . Позже мы покажем, что традиционную подвижность μ можно определить и в случае коротких каналов в нанотранзисторах. Предполагая, что нам известны эти три параметра, покажем, как вычислить коэффициент прохождения в линейной области и в области насыщения.

Уравнение (9) даёт линейный ток через T_{LIN} , а (19) — через μ_{app} . Уравнивая эти два выражения, получаем

$$T_{LIN} = \frac{\mu_{app}}{L} \left(\frac{v_T}{2kT/q} \right)^{-1} = \frac{\mu_{app}}{\mu_B},$$

а используя далее определение кажущейся подвижности по (20), окончательно находим, что

$$T_{LIN} = \frac{\mu_B \mu}{\mu_B + \mu} \frac{1}{\mu_B} = \frac{\mu}{\mu_B + \mu}. \quad (27)$$

Для вычисления T_{SAT} воспользуемся выражением (2)

$$v_{inj} = v_T \left(\frac{T_{SAT}}{2 - T_{SAT}} \right),$$

откуда для T_{SAT} имеем

$$T_{SAT} = \frac{2}{1 + v_T/v_{inj}}. \quad (28)$$

Скорость впрыскивания v_{inj} определяется путём вписывания опытных данных в модель VS, однако, баллистическую скорость впрыскивания v_T определить труднее. Её можно извлечь из анализа экспериментальных входных характеристик [8]; вместе с тем, её часто вычисляют, пользуясь известными эффективными массами и гипотезой о числе занятых подзон.

Оценим μ_B , μ_{app} и T_{LIN} для линейной области n -MOSFET с длиной канала $L = 22$ нм при $T = 300$ К. Пусть в подложке Si(100) заселена только одна нижняя подзона, а подвижность $\mu = 250$ см²/В·с.

В этих условиях, согласно (15/[2]), $v_T = 1,2 \cdot 10^7$ см/с. Баллистическую подвижность находим по (18)

$$\mu_B = \frac{v_T L}{2kT/q} = \frac{(1,2 \cdot 10^7) \times (22 \cdot 10^{-7})}{2 \times 0,026} = 508 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с}). \quad (29)$$

Поскольку μ_B сопоставима с μ , этот транзистор работает в квазибаллистическом режиме.

Каждую подвижность находим из (20), а именно:

$$\mu_{app} = \frac{\mu\mu_B}{\mu + \mu_B} = \frac{250 \times 508}{250 + 508} = 191 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с}).$$

Как и ожидалось, каждая подвижность меньше наименьшей из двух подвижностей — баллистической и диффузионной. И, наконец, находим коэффициент прохождения в линейной области по (27):

$$T_{LIN} = \frac{\mu}{\mu_B + \mu} = \frac{250}{508 + 250} = 0,33. \quad (30)$$

Мы убедились, что как для линейной области выходной характеристики, так и для области насыщения всегда можно установить соответствие между результатами, полученными в модели виртуального истока и в модели прохождения. Теперь нам ясно, почему традиционную диффузионную подвижность, применимую для длинноканальных транзисторов, нужно заменять каждой подвижностью, охватывающей весь квазибаллистический транспорт. Также было показано, что скорость насыщения в традиционной модели MOSFET соответствует скорости впрыскивания в модели прохождения. Эта модель предоставляет физически ясное понимание изменения как линейного тока, так и тока насыщения в нанотранзисторах; однако полуэмпирическая модель виртуального истока лучше приспособлена для вписывания экспериментальных данных $I_{DS} \propto V_{DS}$ во всем

диапазоне изменения напряжения на стоке. Это различие между моделями не носит фундаментальный характер, оно возникает только из-за трудностей вычисления зависимости $T(V_{DS})$.

Мы до сих пор встречались с тремя разными подвижностями: 1) традиционная диффузионная подвижность μ , 2) баллистическая подвижность μ_B , 3) кажущаяся подвижность μ_{app} . В теории MOSFET нередко используется так называемая эффективная подвижность μ_{eff} [9]. Термин «эффективная подвижность» — неудачный; он подразумевает то обстоятельство, что электроны вблизи границы раздела Si/SiO₂ должны иметь меньшую подвижность по сравнению с электронами в глубине канала проводимости, в результате дополнительного рассеяния на шероховатостях поверхности раздела. Эффективная подвижность — это подвижность электронов в канале проводимости, усреднённая по глубине. Для Si MOSFET μ_{eff} намного меньше диффузионной подвижности μ в массивной кремниевой подложке. Для транзисторов III–V HEMT высокая подвижность сохраняется благодаря технологической возможности создания атомарно регулярной границы раздела. В современных нанотранзисторах, однако, квантовые ограничения столь сильны, что все электроны в канале проводимости испытывают рассеяние на шероховатостях поверхности раздела. Говорить об усреднении подвижности по глубине применительно к нанотранзисторам не приходится. Обе подвижности стоит уравнять, $\mu_{eff} = \mu$, и рассматривать их как диффузионную подвижность.

3. ТРАНСПОРТ В НАНОТРАНЗИСТОРАХ С ПОЗИЦИЙ МОДЕЛИ MVS/ПРОХОЖДЕНИЯ

О физике процессов в нанотранзисторах можно многое выяснить из анализа вольт-амперных характеристик наноразмерных MOSFET. Разработано немало подходов для такого анализа [10–15]. Перспективность объединённой модели VS/прохождения хорошо зарекомендовала себя при изучении транспортных явлений в нанотранзисторах [16–19]. Продемонстрируем это [20, 21] путём анализа экспериментальных результатов на примере как ETSOI MOSFET [22, 23], так и III–V HEMT [19, 24].

Обзор модели MVS/прохождения. Прежде чем переходить к анализу экспериментальных данных приведём основные положения последней версии этой объединённой модели, получившей название модели MVS/прохождения, поскольку она была сформулирована в Массачусетском технологическом институте [25].

Модель MVS описывает ток стока в виде произведения электронного заряда на скорость электронов [25–27], а именно:

$$I_{DS} = W \left| Q(V_{Gi}, V_{Di}) \right|_{x=0} \times F_{SAT}(V_{Di}) v_{inj}, \quad (31)$$

где $F_{SAT}(V_{Di})v_{inj}$ — это скорость электронов на виртуальном истоке. Напряжения V_{Gi} и V_{Di} — это собственные (intrinsic) напряжения на затворе и на стоке. Электронный заряд взят по абсолютной величине, поскольку инверсионный заряд отрицательный в n -MOSFET.

В модели MVS заряд на виртуальном истоке $Q(V_{Gi}, V_{Di})$ вычисляется из полуэмпирического выражения, подобного (45/[28]) [25], а именно,

$$\left| Q(V_{Gi}, V_{Di}) \right|_{x=0} = m C_G^{inv} \frac{kT}{q} \ln \left\{ 1 + \exp \left[\frac{q(V_{Gi} - V_T - \alpha(kT/q)F_f)}{mkT} \right] \right\}. \quad (32)$$

В этом выражении используется инверсионная переходная функция (inversion transition function) [25]

$$F_f = \frac{1}{1 + \exp \left\{ \frac{V_{Gi} - [V_T - \alpha(kT/q)/2]}{\alpha kT/q} \right\}}, \quad (33)$$

которая ответственна за увеличение порогового напряжения на величину $\alpha(kT/q)/2$ по мере того как MOSFET переходит из подпорогового режима в режим сильной инверсии: $F_f \rightarrow 1$ в подпороговом режиме и $F_f \rightarrow 0$ в режиме сильной инверсии. Эмпирический параметр α обычно выбирают равным 3,5 [20, 25]. В уравнении (32) пороговое напряжение зависит от напряжения на стоке согласно (47/[28]), а именно,

$$V_T = V_{T0} - \delta V_{Di}, \quad (34)$$

где V_{T0} — это пороговое напряжение в режиме сильной инверсии при $V_{DD} = V_{Di} = 0$, а δ — это параметр *DIBL*. Подпороговый параметр наклона в (32)

$$m = m_0 + m'V_{Di}, \quad (35)$$

где m_0 — это подпороговый параметр при $V_{DD} = V_{Di} = 0$, а $m' = dm/dV_{Di}$ описывает изменение параметра m с изменением напряжения на стоке.

В модели MVS используется эмпирическая функция насыщения тока стока (45/[28]) [25]

$$F_{SAT}(V_{Di}) = \frac{V_{Di}/V_{DSATs}}{\left[1 + (V_{Di}/V_{DSATs})^\beta \right]^{1/\beta}} \quad (36)$$

с (56/[28])

$$V_{DSAT_s} = \frac{\nu_{inj} L_{eff}}{\mu_{app}}, \quad (37)$$

где L_{eff} — это эффективная длина канала проводимости по [29]. Обращаем внимание, что в индекс SAT в V_{DSAT_s} добавлена буква s , чтобы учесть тот факт, что F_{SAT} описывает насыщение тока стока в режиме сильной инверсии. В условиях подпорогового режима $V_{DSAT} = kT/q$ [29]. Модель MVS рассматривает этот переход от V_{DSAT} в подпороговом режиме в режим сильной инверсии эвристически с использованием инверсионной переходной функции (33) [25], а именно,

$$V_{DSAT} = V_{DSAT_s} (1 - F)_f + (kT/q) F_f. \quad (38)$$

Собственные терминальные напряжения V_{Di}, V_{Gi} связаны с внешними терминальными напряжениями V_{DS}, V_{GS} следующими соотношениями:

$$V_{Di} = V_{DS} - I_{DS} R_{SD0}, \quad V_{Gi} = V_{GS} - I_{DS} R_{SD0}/2, \quad (39)$$

где суммарное терминальное сопротивление $R_{SD0} = R_{S0} + R_{D0}$ есть сумма сопротивления истокового терминала R_{S0} и сопротивления стокового терминала R_{D0} , которые предполагаются одинаковыми и независящими от напряжений на затворе и на стоке.

Модель MVS может быть вписана в экспериментально измеренные передаточные характеристики $I_{DS} \propto V_{GS}$ и выходные характеристики $I_{DS} \propto V_{DS}$, что позволит определить несколько важных параметров MOSFET. Дальнейший анализ сосредоточим на линейной области при низких V_{DS} и на области насыщения при высоких V_{DS} .

При небольших напряжениях на стоке

$$F_{SAT} \rightarrow \frac{V_{DS}}{V_{DSAT_s}}, \quad \left. \frac{\nu_x(V_{GS}, V_{DS})}{\nu_x(V_{GS}, V_{DS})} \right|_{x=0} \rightarrow \frac{\mu_{app} V_{DS}}{L_{eff}}.$$

Уравнение для тока (31) в линейной области становится таким:

$$I_{DLIN} = \frac{W}{L_{eff}} |Q(V_{GS})| \mu_{app} V_{DS} = \frac{V_{DS}}{R_{ch}}, \quad (40)$$

где R_{ch} — сопротивление канала проводимости.

Для больших напряжений на стоке $F_{SAT} \rightarrow 1$ и уравнение (31) сводится к традиционному выражению для тока насыщения

$$I_{DSAT} = W |Q(V_{GS}, V_{DS})| v_T, \quad (41)$$

где

$$v_T = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m^*}} = v_{inj}^{ball} \quad (42)$$

есть баллистическая скорость впрыскивания в случае использования статистики Максвелла–Больцмана. Обратим внимание на то, что баллистическую скорость впрыскивания на практике вычислить трудно. Физические напряжения и квантовые ограничения в нанотранзисторах могут оказаться на величине m^* , к тому же уравнение (42) предполагает, что только одна нижняя подзона заселена, что не всегда верно.

Кажущаяся подвижность (20) в модели MVS зависит от L_{eff} и даётся выражением

$$\frac{1}{\mu_{app}(L_{eff})} = \frac{1}{\mu} + \frac{1}{\mu_B(L_{eff})}, \quad (43)$$

где диффузионная подвижность (17)

$$\mu = \frac{D}{kT/q} = \frac{v_T \lambda_0}{2kT/q}, \quad (44)$$

а баллистическая подвижность (18)

$$\mu_B(L_{eff}) = \frac{v_T L_{eff}}{2kT/q}. \quad (45)$$

Скорость впрыскивания при высоком напряжении на стоке определяется из (26), а именно,

$$\frac{1}{v_{inj}} = \frac{1}{v_T} + \frac{1}{D/\ell}, \quad (46)$$

где $\ell \ll L_{eff}$ и

$$D = \frac{v_T \lambda_0}{2}. \quad (47)$$

Мы предположили, что в линейной области средняя длина свободного пробега λ_{LIN} совпадает со средней длиной свободного пробега в области насыщения λ_{SAT} . Хотя равенство $\lambda_{LIN} = \lambda_{SAT} = \lambda_0$, строго говоря, не совсем корректно, однако, физически оно вполне приемлемо [30] и подтверждается в экспериментах [20]. Наконец, полезно вспомнить, как параметры в модели MVS связаны с коэффициентом прохождения. Из (27) для линейной области имеем:

$$T_{LIN} = \frac{\lambda_0}{\lambda_0 + L_{eff}} = \frac{\mu_{app}}{\mu_B} = \frac{\mu}{\mu_B + \mu}, \quad (48)$$

а из (28) для области насыщения

$$T_{SAT} = \frac{\lambda_0}{\lambda_0 + \ell} = \frac{2}{1 + v_T/v_{inj}}. \quad (49)$$

Измеряемая скорость впрыскивания связана с коэффициентом прохождения, как

$$v_{inj} = v_T \left(\frac{T_{SAT}}{2 - T_{SAT}} \right). \quad (50)$$

Мы привели основные результаты новейшей версии модели MVS/прохождения, в основе которой лежит объединённая модель прохождения и модель виртуального истока. Как только экспериментально измеренные вольт-амперные характеристики вписаны в модель MVS, результатами измерений будем считать суммарное терминальное сопротивление R_{SD0} , кажущуюся подвижность μ_{app} и скорость впрыскивания v_{inj} . Мы также увидим, что из экспериментальных данных можно извлечь сведения о баллистической скорости впрыскивания, диффузионной подвижности, средней длине свободного пробега, критической длине и о коэффициентах прохождения в линейной области и в области насыщения.

4. ETSOI MOSFET И III-V НЕМТ

Проанализируем Si MOSFET, имеющий простую и тщательно детализированную физическую структуру, что весьма благоприятствует поставленной задаче. Как показано на рис. 3, это Si SOI (silicon-on-insulator) структура с исключительно тонким слоем SOI толщиной $T_{SOI} = 6,1 \pm 0,4$ нм [20].

Плоскость канала — (100), направление транспорта электронов — $\langle 110 \rangle$. Электрод затвора — poly-Si и оксид затвора — SiON с толщиной эквивалентной ёмкости $CET = 1,1$ нм. Ёмкость затвора в режиме сильной инверсии (21/[31]) C_G^{inv} определена из вольт-ёмкостных ($C-V$) измерений на длинноканальном транзисторе [20]. Для рассматриваемого конкретного n -FET $C_G^{inv} = 1,98 \mu\Phi \cdot \text{см}^{-2}$ [20]. Измеренная квазивновесная подвижность для длинноканального транзистора оказалась равной $350 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, что соответствует средней длине свободного пробега 15,8 нм.

В этом транзисторе использовались прокладки для снятия механического напряжения (neutral stress liners), так что кремниевый канал名义ально не напряжён, что упрощает вычисление v_T . Предполагая, что $m^* = 0,22 m_0$, находим $v_T = 1,14 \text{ см}/\text{с}$. Технологический процесс создания SD-областей расширения привёл к очень резким $p-n$ -переходам с низким значением суммарного тер-

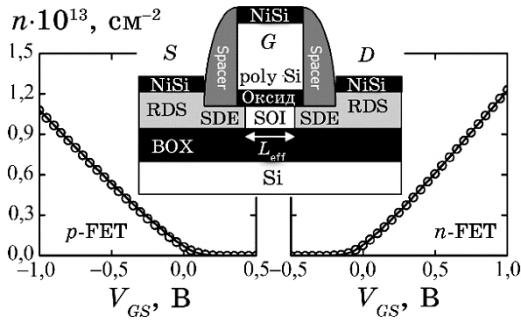


Рис. 3. Сечение ETSOI MOSFET и зависимость $n_s \propto V_{GS}$, полученная впи-
сыванием экспериментальных данных (кружки) в модель VS (линии). По-
казаны SD-область расширения (SD extension region—SDE), расширенный
SD (raised SD—RSD), слой углублённого оксида (buried oxide/BOX) тол-
щиной 145 нм и длиной канала проводимости L_{eff} [20].³

минального сопротивления [22]. Физическая длина электрода затвора определялась путём $C-V$ -измерений [21]. Детальное моделирование процесса изготовления транзистора показало, что имеется перекрывание в 1–2 нм между электродом затвора и S - и D -расширениями для n -MOSFET и p -MOSFET, соответственно, так что $L_{eff} = L_G - 2$ нм для n -FET и $L_{eff} = L_G - 4$ нм для p -FET, где L_G — физическая длина электрода затвора. Перечисленные длины подтверждены путём тщательного анализа 2D-электростатики [22, 23].

Транзистор с высокой подвижностью электронов НЕМТ — это по-
левой транзистор, в котором для создания проводимости канала ис-
пользуется контакт двух полупроводниковых материалов III–V
групп с различной шириной запрещённой зоны (вместо легированной
области как у обычных MOSFET): широкая запрещённая зона работает
как изолятор, а узкая запрещённая зона работает как канал
проводимости. Моделировался III–V НЕМТ (рис. 4), подробно описан-
ный в [19, 24]. Транзистор собран на подложке InP. Буфер нара-
щивался на подложке, далее шли слои 2 нм $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$, 5 нм InAs и
3 нм $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$. Решётки слоя 2 нм $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ и подложки InP
совместимы, однако имеет место несоответствие между решётками
 $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ и InAs, так что слой InAs — псевдоморфный, напряжён,
но он всё же достаточно тонкий и не создаёт дефекты. Поверх этого
10 нм канала создан барьерный слой $\text{In}_{0,52}\text{Al}_{0,48}\text{As}$, играющий роль
изолятора. T -образная структура затвора понижает сопротивление
затвора, что важно для радиочастотных приложений. Сильно допи-
рованные подконтактные SD-слои (показаны на рисунке белым цветом)
обеспечивают низкие терминалные сопротивления.

Измеренная подвижность длинноканального НЕМТ оказалась
равной $12500 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, что даёт среднюю длину свободного пробе-
га 153 нм [21]. Эффективная масса $m^* = 0,022 m_0$, откуда

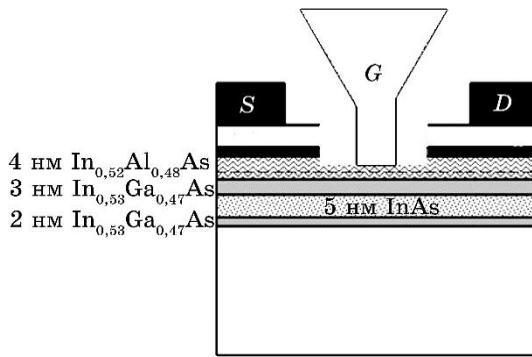


Рис. 4. III–V НЕМТ [24], взятый для анализа в рамках модели MVS/прохождения.⁴

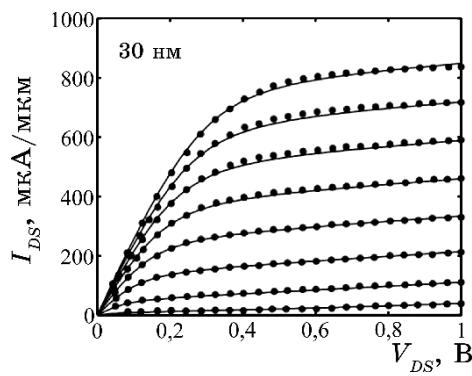


Рис. 5. Экспериментальные характеристики ETSOI MOSFET с $L_{eff} = 30$ нм (точки) и вписанные в них уравнения модели MVS/прохождения (линии). Данные приведены для восьми значений $V_{GS} = -0,2(0,1)0,5$ В [32].⁵

$v_T = 3,62 \cdot 10^7$ см/с [21]. Слой 4 нм $In_{0,52}Al_{0,48}As$ поверх канала проводимости показывает ёмкость $C_G^{inv} = 1,08 \mu\Phi \cdot \text{см}^{-2}$ [21].

Вписывание модели MVS/прохождения в экспериментальные данные. Анализ экспериментальных характеристик обычно проводится как для выходных, так и для передаточных характеристик. Предполагается, что физические и эффективные длины затвора измерены независимо друг от друга, так же как ёмкость затвора в режиме сильной инверсии. Параметр α , который контролирует переход от слабой до сильной инверсии, взят равным 3,5 [20, 25]. Параметр β в F_{SAT} (36) подобран так, чтобы вписаться в ток насыщения. Обычно он оказывается в узкой области $\beta \approx 1,6\text{--}2,0$ [25]. Чтобы вписаться в экспериментальные данные, показанные на рис. 5, в качестве подгоночных использовались четыре параметра.

Пороговое напряжение V_{T0} подбиралось таким образом, чтобы

получить измеренный ток I_{OFF} при низком напряжении на стоке V_{DS} . Значение параметра $\delta DIBL$ подбиралось таким, чтобы получить измеренное значение $DIBL$. Подпороговый параметр наклона m_0 и параметр пробоя m' выбраны таким образом, чтобы вписаться в подпороговый наклон при низких и при высоких V_{DS} . Значение кажущейся подвижности μ_{app} выбрано так, чтобы соответствовать наклону линейного участка характеристики $I_{DS} \propto V_{DS}$. Скорость вспрыскивания v_{inj} соответствует измеренному току насыщения. Терминальное сопротивление R_{SD0} влияет как на линейную область, так и на область насыщения. Поскольку это влияние сказывается по-разному на этих участках характеристик, то оказывается возможным независимо друг от друга определить μ_{app} и R_{SD0} .

Результатом вписывания модели MVS/прохождения в экспериментально измеренные данные являются значения параметров R_{SD0} , μ_{app} и v_{inj} . Если транзистор собран правильно и качественно, то процедура вписывания проходит безупречно. В дополнение к трём названным параметрам удаётся получить скорость баллистического вспрыскивания v_T , диффузионную подвижность μ , среднюю длину свободного пробега λ_0 , критическую длину ℓ , а также коэффициенты прохождения T_{LIN} и T_{SAT} .

Результаты анализа экспериментальных данных ETSOI MOSFET и III-V НЕМТ в модели MVS/прохождения. На рисунке 5 показано согласование экспериментальных данных по ETSOI MOSFET с моделью MVS/прохождения. Результаты следующие:

$$R_{SD0} = R_{S0} + R_{D0} = 130 \text{ Ом} \cdot \text{мкм}, \quad \mu_{app} = 220 \frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}, \quad v_{inj} = 0,82 \cdot 10^7 \frac{\text{см}}{\text{с}}.$$

Вычислим коэффициенты прохождения для линейной области и области насыщения. Для вычисления T_{LIN} по (48) нужно знать баллистическую подвижность. Находим её согласно (45):

$$\mu_B = \frac{v_T L_{eff}}{2kT/q} = \frac{(1,12 \cdot 10^7) \times (30 \cdot 10^{-7})}{2 \times 0,026} = 658 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с}).$$

Тогда

$$T_{LIN} = \frac{\mu_{app}}{\mu_B} = \frac{220}{646} = 0,34.$$

По (49) оцениваем коэффициент прохождения в области насыщения:

$$T_{SAT} = \frac{2}{1 + v_T/v_{inj}} = \frac{2}{1 + 1,12/0,82} = 0,85.$$

Отношение тока I_{ON} к его баллистическому значению —

$$B_{SAT} = \frac{I_{ON}}{I_{ON}^{ball}} = \frac{T_{SAT}}{2 - T_{SAT}} = 0,72.$$

Эти результаты типичны для Si MOSFET. Они показывают, что данный транзистор работает прилично ниже баллистического предела в линейной области, однако, весьма близко к баллистическому пределу в области насыщения.

Для III-V HEMT (рис. 6) подгоночные параметры следующие:

$$R_{SD0} = R_{S0} + R_{D0} = 400 \text{ Ом} \cdot \text{мкм},$$

$$\mu_{app} = 1800 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с}), v_{inj} = 3,5 \cdot 10^7 \text{ см}/\text{с}.$$

Для баллистической подвижности, коэффициентов прохождения и значения B_{SAT} находим:

$$\mu_B = 2088 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с}), T_{LIN} = 0,86, T_{SAT} = 0,98, B_{SAT} = 0,96.$$

Эти результаты типичны для III-V HEMT. Они показывают, что этот транзистор в линейной области работает довольно близко к баллистическому пределу, а в области насыщения режим его работы существенно баллистический. Этот результат можно было бы предвидеть по двум причинам. Во-первых, средняя длина свободного пробега, найденная из диффузионной подвижности, оказалась равной 153 нм, в несколько раз большей, чем длина канала проводимости. Во-вторых, баллистическая подвижность оказалась меньше диффузионной подвижности.

Хотя этот транзистор и работает довольно близко к баллистическому пределу, если судить по току I_{ON} , однако, важно помнить,

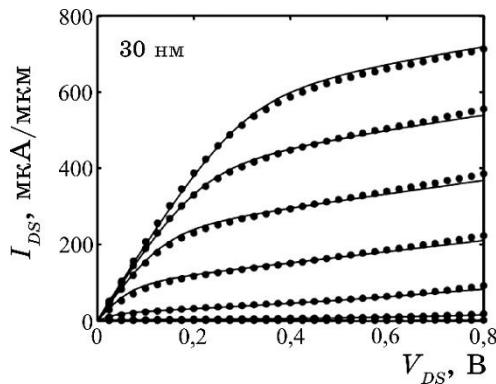


Рис. 6. Экспериментальные характеристики III-V HEMT с $L_{eff} = 30$ нм [24] (точки) и вписанные в них уравнения модели MVS/прохождения (линии) [32].⁶

что «вблизи баллистического предела» означает только, что критический участок канала проводимости короткий по сравнению со средней длиной свободного пробела.

Обсуждаемые результаты помогают нам понять работу транзистора через такие показатели, как коэффициент прохождения и отношение к I_{ON}^{ball} . Как сейчас будет показано, более тщательный анализ линейной области и области насыщения позволяет дополнительно получить полезные параметры. Наконец, отметим, что в этих расчётах есть некоторые неопределённости. Выбор в расчётах значений эффективных электронных масс зависит от степени механической напряжённости в кремниевой подложке, которая может увеличить или уменьшить m^* , и от степени непарabolичности зоны проводимости, также влияющей на значение электронной массы, особенно в условиях квантовых ограничений. Высокие подзоны также могут быть заселены, так что невырожденная статистика может оказаться неприемлемой, особенно для III-V FET. Например, как будет показано далее, значение v_T можно получить непосредственно из анализа характеристик в области насыщения.

Анализ линейной области. Анализ линейной области FET позволяет обнаружить наличие баллистической компоненты в сопротивлении канала проводимости, а также открывает возможность измерения диффузационной подвижности μ . Процедура вписывания модели MVS/прохождения в экспериментальные данные позволяет извлечь физически существенное значение кажущейся подвижности. Из уравнений (43)–(45) находим, что

$$\frac{1}{\mu_{app}} = \frac{1}{\mu} + \frac{\lambda_0}{\mu} \frac{1}{L_{eff}}, \quad (51)$$

где второе слагаемое есть обратное значение баллистической по-

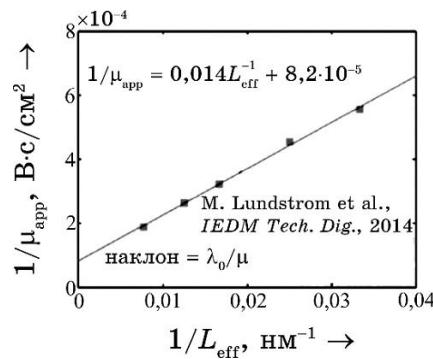


Рис. 7. Зависимость $1/\mu_{app} \propto 1/L_{eff}$ для III-V HEMT: из пересечения с осью ординат находим диффузционную подвижность, а по углу наклона определяем квазиравновесную среднюю длину свободного пробега [21].⁷

движности. Ожидается, что зависимость $\mu_{app}^{-1} \propto L_{eff}^{-1}$ должна быть прямой линией, пересечение которой с осью ординат даст обратное значение диффузационной подвижности, а угол наклона даст отношение средней длины свободного пробега к диффузационной подвижности. Если зависимость $\mu_{app}^{-1} \propto L_{eff}^{-1}$ окажется прямой линией с физически приемлемым углом наклона, то зависимость кажущейся подвижности от длины канала должна быть обязана в первую очередь зависимости баллистической подвижности (45) от длины канала. Именно эта концепция подтверждается экспериментальными данными (рис. 7). Из этого графика находим, что $\mu = 12195 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, а $\lambda_0 = 171 \text{ нм}$. Эти значения очень близки к значениям, ожидаемым для длинноканальных FET [21].

Зависимость $1/\mu_{app} \propto 1/L_{eff}$ не будет прямой линией, если угол наклона, определяемый отношением λ_0/μ , будет переменной величиной, т.е. когда средняя длина свободного пробега и/или диффузационная подвижность будут зависеть от длины канала. Так, для зависимости $1/\lambda_0 \propto 1/L_{eff}$ из тех же уравнений (43)–(45) находим, что

$$\frac{1}{\lambda_0(L_{eff})} = \frac{v_T}{2(kT/q)} \frac{1}{\mu_{app}} - \frac{1}{L_{eff}}, \quad (52)$$

откуда может быть определена зависимость $\lambda_0 \propto L_{eff}$. Эта зависимость была построена для ETSOI MOSFET (рис. 8).

Обращает на себя внимание уменьшение λ_0 с укорочением длины канала. Этот эффект возникает, возможно, из-за технологических особенностей изготовления транзистора, однако, он также был и предсказан как следствие дальнодействующих кулоновских осцилляций [35, 36].

Отметим, что в ситуации, когда диффузационная подвижность не зависит от длины канала, как на рис. 7; тогда для определения обо-

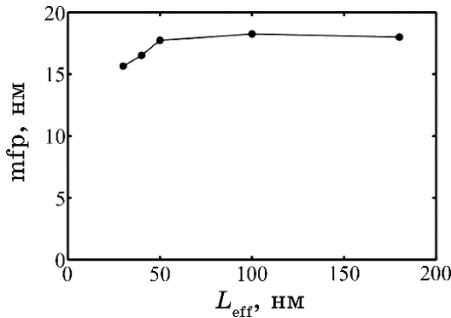


Рис. 8. Зависимость средней длины свободного пробега (mfp) λ_0 от длины канала проводимости ETSOI MOSFET при низком V_{DS} [32]. Альтернативный подход, в котором предполагается $\lambda_0 = \text{const}$, а прослеживается зависимость $\mu \propto L_{eff}$ путём учёта рассеяния назад, см. [33, 34].⁸

их параметров, — и диффузионной подвижности, и средней длины свободного пробега, — не требуется знания величины v_T . Если же подвижность изменяется с длиной канала, то зависимость $\lambda_0 \propto L_{eff}$ можно найти из (52), но потребуется знание тепловой скорости v_T . Это может вызвать затруднения без надёжных сведений об эффективных массах электронов и заселённости подзон. Однако далее будет показано, что значение v_T можно получить из анализа зависимости скорости впрыскивания от длины канала проводимости.

Анализ области насыщения. Скорость впрыскивания уменьшается с увеличением длины канала проводимости. Из (49) следует, что

$$v_{inj} = v_T \frac{\lambda_0}{\lambda_0 + 2\ell}, \quad (53)$$

что можно переписать как

$$\frac{1}{v_{inj}} = \frac{1}{v_T} + \frac{2\ell}{\lambda_0 v_T}. \quad (54)$$

Правдоподобно предположить, что критическая длина ℓ пропорциональна длине канала L_{eff} . Доказать строго это предположение затруднительно, однако, тщательный анализ экспериментальных данных указывает на то, что это допущение вполне приемлемо на практике [20]. Предположив, что

$$\ell = \xi L_{eff}, \quad (55)$$

перепишем (54) в виде

$$\frac{1}{v_{inj}} = \frac{1}{v_T} + \frac{2\xi}{\lambda_0 v_T} L_{eff}. \quad (56)$$

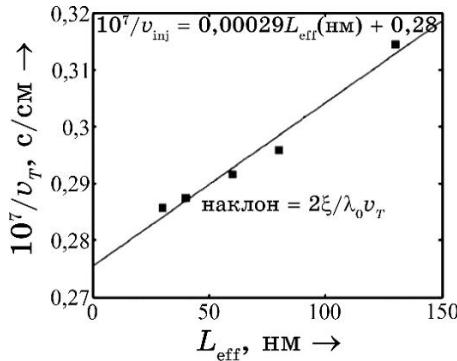


Рис. 9. Определение тепловой скорости v_T из анализа экспериментальных данных для III–V НЕМТ [21].⁹

Зависимость $1/v_{inj} \propto L_{eff}$ ожидается линейной. Пересечение с осью ординат позволит определить значение v_T , а наклон даст значение коэффициента ξ , а стало быть, и критической длины ℓ , согласно (55). Результаты такого анализа для III-V НЕМТ [21] показаны на рис. 9. Из этого графика получаем $v_T = 3,57 \cdot 10^7 \text{ см/с}$ и $\xi = 0,09$. Это значение тепловой скорости очень близко к значению, ожидаемому по известной эффективной массе, а критическая длина действительно является лишь небольшой частью длины канала проводимости.

Анализ перехода линейной области к насыщению. Одна из проблем при моделировании наноразмерных MOSFET заключается в том, что нет аналитических выражений для зависимости $T \propto V_{DS}$. Уравнения (48) и (49) дают выражения для прохождения в пределе низких и высоких значений напряжений на стоке. Если бы мы имели аналитическую модель для $T \propto V_{DS}$, не было бы нужды в эмпирической функции насыщения тока стока F_{SAT} (36).

Из экспериментальных характеристик качественно собранных MOSFET можно извлечь «экспериментальные» зависимости $T \propto V_{DS}$. Процедура следующая. Сначала в экспериментальные характеристики вписываем модель MVS/прохождения. Далее генерируем собственные характеристики транзистора, положив $R_{S0} = R_{D0} = 0$ в модели MVS, и строим результирующие характеристики. Затем используем уравнение (36/[1]) в невырожденном пределе, а именно,

$$I_{DS} = WQ(V_{GS}, V_{DS})|v_T \left(\frac{T}{2-T} \right) \frac{1 - e^{-qV_{DS}/kT}}{1 + \frac{T}{2-T} e^{-qV_{DS}/kT}}. \quad (57)$$

Инверсионный заряд $Q(V_{GS}, V_{DS})$ берём по (32) с параметрами, которые уже были определены при вписывании модели MVS/прохождения в экспериментальные характеристики. Предполагая, что баллистическая скорость впрыскивания v_T известна, для любой точки (V_{Gi}, V_{Di}) вписываем (57) в ранее вычисленные собственные характеристики транзистора и тем самым получаем численные значения $T(V_{Gi}, V_{Di})$. Полученный таким образом график зависимости $T(V_{Gi}, V_{Di}) \propto V_{Di}$ при $V_{Gi} = V_{DD}$ показан на рис. 10 для двух каналов разной длины. Как и ожидалось, коэффициент прохождения увеличивается с ростом напряжения на стоке и прохождение меньше для более длинного канала проводимости.

Из графика $T(V_{Gi}, V_{Di}) \propto V_{Di}$ на рис. 10 можно определить критическую длину $L_C(V_{Di})$. Запишем коэффициент прохождения в виде

$$T(V_{Di}) = \frac{\lambda_0}{\lambda_0 + L_C(V_{Di})}. \quad (58)$$

Положив $L_C|_{V_{Di}=0} = L_{eff}$ и воспользовавшись графиками на рис. 10,

получаются зависимости $L_C(V_{Di})$, показанные на рис. 11.

Как и ожидалось, $L_C = \ell \ll L_{eff}$ по мере того, как $V_{Di} \rightarrow V_{DD}$. Рисунки 10 и 11 подтверждают ожидаемое поведение коэффициента прохождения и критической длины с изменением напряжения на стоке. Из значения $T|_{V_{Di}=0}$ на рис. 10 и $L_C|_{V_{Di}=0} = L_{eff}$, согласно (58), находим следующие значения длины свободного пробега для каналов проводимости разной длины:

$$\lambda_0|_{L_{eff}=30 \text{ нм}} = 15,4 \text{ нм}, \quad \lambda_0|_{L_{eff}=180 \text{ нм}} = 17,8 \text{ нм.}$$

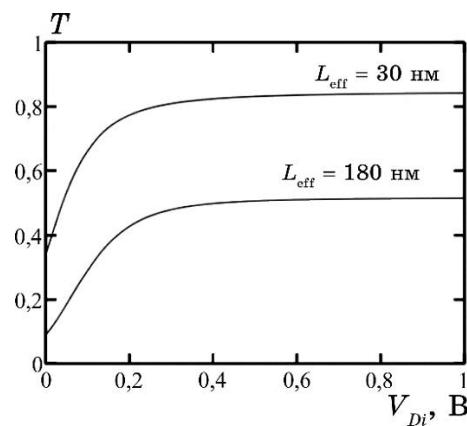


Рис. 10. Зависимость «экспериментального» коэффициента прохождения T от напряжения на стоке для ETSOI MOSFET с каналами разной длины [32].¹⁰

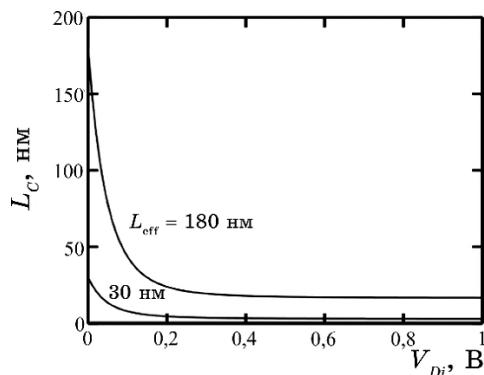


Рис. 11. Зависимость «экспериментальной» критической длины с учётом рассеяния назад от напряжения на стоке для ETSOI MOSFET с каналами разной длины [32].¹¹

Модель виртуального истока даёт полуэмпирическое описание вольт-амперных характеристик полевых нанотранзисторов. Подбирая значения лишь нескольких параметров модели, удаётся с высокой точностью воспроизвести экспериментальные характеристики. Обобщённая транспортная модель Ландауэра–Датта–Лундстрома позволяет параметрам модели придать физический смысл. Приведённые выше примеры иллюстрируют возможности модели MVS/прохождения извлечь из экспериментальных характеристик физически значимую информацию о транспортных процессах в нанотранзисторах. К такой информации относятся сведения о баллистической скорости впрыскивания v_T , средней длине свободного пробега с учётом рассеяния назад λ_0 , диффузионной подвижности μ , критической длине канала проводимости ℓ и др. Позже мы обсудим ограничения и неопределённости, присущие этой модели.

Подведём итоги. Было показано, что модель прохождения может быть тесно связана с моделью виртуального истока. Простой заменой диффузионной подвижности μ в модели виртуального истока на кажущуюся подвижность μ_{app} для линейного тока получаем корректные результаты от баллистического до диффузионного предела. Заменой лимитируемой рассеянием скорости насыщения v_{sat} на скорость впрыскивания v_{inj} получаем корректную величину тока I_{ON} . Сравнение экспериментально измеренных характеристик показывает, что нанотранзисторы на кремниевой подложке работают весьма далеко от баллистического предела, тогда как наноразмерные III–V FET работают очень близко к баллистическому пределу.

К модели прохождения есть две серьёзные претензии. Одна из них связана с трудностью вычисления зависимости $I_{DS} \propto V_{DS}$ из-за проблем расчёта $T(V_{DS})$. А другая вызвана трудностями предсказания тока I_{ON} , что в свою очередь связано с трудностью вычисления критической длины ℓ при высоком напряжении на стоке, в результате чего трудно предсказать величину T_{SAT} . Из-за этих ограничений модели прохождения и виртуального истока объединяют таким образом, что параметры модели прохождения берутся из вписывания экспериментальных результатов в модель виртуального истока, а физический смысл параметров берётся из модели прохождения.

Показано, каким образом можно анализировать ВАХ нанотранзисторов на основе модели MVS/прохождения. Разнообразие типов транзисторов порождает новые частные задачи, однако методология анализа экспериментальных данных принципиально не меняется. Подчёркивалось, что применение модели MVS/прохождения обосновано, если транзистор собран качественно. Для таких транзисторов модель позволяет надёжно получить физически значимые параметры.

В основу настоящего обзора положены лекции Марка Лундстрема ‘Fundamentals of Nanotransistors’ [32], прочитанные им в 2016 году в рамках инициативы Purdue University/nanohub.org/u.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Yu. A. Kruglyak, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **17**, No. 2: 225 (2019) (in Russian); Ю. А. Кругляк, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **17**, вип. 2: 225 (2019). [7]
2. Yu. A. Kruglyak, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **17**, No. 1: 57 (2019) (in Russian); Ю. А. Кругляк, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **17**, вип. 1: 57 (2019). [6]
3. P. Palestri, D. Esseni, S. Eminente, C. Fiegna, E. Sangiorgi, and L. Selmi, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **52**: 2727 (2005).
4. P. Palestri, R. Clerc, D. Esseni, L. Lucci, and L. Selmi, *Intern. Electron Dev. Mtg. (IEDM), Technical Digest*, 945 (2006).
5. R. Clerc, P. Palestri, L. Selmi, and G. Ghiaudo, *J. Appl. Phys.*, **110**: 104502 (2011).
6. Yu. A. Kruglyak, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **17**, No. 1: 25 (2019) (in Russian); Ю. А. Кругляк, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **17**, вип. 1: 25 (2019). [5]
7. M. Lundstrom, *Fundamentals of Carrier Transport* (Cambridge, UK: Cambridge Univ. Press: 2000).
8. Y. Tsividis and C. McAndrew, *Operation and Modeling of the MOS Transistor* (New York: Oxford Univ. Press: 2011).
9. K. Y. Lim and X. Zhou, *Solid State Electron.*, **45**: 193 (2001).
10. M. J. Chen, H. T. Huang, K. C. Huang, P. N. Chen, C. S. Chang, and C. H. Diaz, *Intern. Electron Dev. Mtg. (IEDM), Technical Digest*, 39 (2002).
11. V. Barral, T. Poiroux, M. Vinet, J. Widiez, B. Previtali, P. Grosgeorges, G. Le Carval, S. Barraud, J. L. Autran, D. Munteanu, and S. Deleonibus, *Solid State Electron.*, **51**: 537 (2007).
12. M. Zilli, P. Palestri, D. Esseni, and L. Selmi, *Intern. Electron Dev. Mtg. (IEDM), Technical Digest*, 105 (2007).
13. R. Wang, H. Liu, R. Huang, J. Zhuge, L. Zhang, D. W. Kim, X. Zhang, D. Park, and Y. Wang, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **55**: 2960 (2008).
14. V. Barral, T. Poiroux, J. Saint-Martin, D. Munteanu, J. L. Autran, and S. Deleonibus, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **56**: 408 (2009).
15. V. Barral, T. Poiroux, D. Munteanu, J. L. Autran, and S. Deleonibus, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **56**: 420 (2009).
16. A. Khakifirooz and D. A. Antoniadis, *Intern. Electron Dev. Mtg. (IEDM), Technical Digest*, 667 (2006).
17. A. Khakifirooz and D. A. Antoniadis, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **55**: 1391 (2008).
18. A. Khakifirooz and D. A. Antoniadis, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **55**: 1401 (2008).
19. D. H. Kim, J. A. del Alamo, D. A. Antoniadis, and B. Brar, *Intern. Electron Dev. Mtg. (IEDM), Technical Digest*, 861 (2009).
20. A. Majumdar and D. A. Antoniadis, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **61**: 351

- (2014).
21. S. Rakheja, M. Lundstrom, and D. Antoniadis, *Intern. Electron Dev. Mtg. (IEDM), Technical Digest*, 35.1.1 (2014).
 22. A. Majumdar, Z. Ren, S. J. Koester, and W. Haensch, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **56**: 2270 (2009).
 23. A. Majumdar, X. Wang, A. Kumar, J. R. Holt, D. Dobuzinsky, R. Venigalla, C. Ouyang, S. J. Koester, and W. Haensch, *IEEE Electron Dev. Lett.*, **30**: 413 (2009).
 24. D. H. Kim and J. A. del Alamo, *IEEE Electron Dev. Lett.*, **29**: 830 (2008).
 25. A. Khakifirooz, O. M. Nayfeh, and D. A. Antoniadis, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **56**: 1674 (2009).
 26. Sh. Rakheja and D. Antoniadis, *MVS 1.0.1 Nanotransistor Model (Silicon)*: www.nanohub.org/resources/19684.
 27. Sh. Rakheja and D. Antoniadis, *MVS Nanotransistor Model (Silicon) 1.1.1*: www.nanohub.org/publications/15/4.
 28. Yu. A. Kruglyak, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **16**, No. 4: 599 (2018) (in Russian); Ю. А. Кругляк, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **16**, вип. 4: 599 (2018).
 29. Y. Taur and T. Ning, *Fundamentals of Modern VLSI Devices* (New York: Oxford Univ. Press: 2013).
 30. M. S. Lundstrom, *IEEE Electron Dev. Lett.*, **18**: 361 (1997).
 31. Yu. A. Kruglyak, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **16**, No. 3: 465 (2018) (in Russian); Ю. А. Кругляк, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **16**, вип. 3: 465 (2018).
 32. M. Lundstrom, *Fundamentals of Nanotransistors* (Singapore: World Scientific: 2018); www.nanohub.org/courses/NT.
 33. D. A. Antoniadis, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **63**: 2650 (2016).
 34. K. Natori, H. Iwai, and K. Kakushima, *J. Appl. Phys.*, **118**: 234502 (2015).
 35. M. V. Fischetti and S. E. Laux, *J. Appl. Phys.*, **89**: 1205 (2001).
 36. T. Uechi, T. Fukui, and N. Sano, *Phys. Status Solidi C*, **5**: 102 (2008).

*Odesa State Environment University,
15, Lvivska Str.,
65016 Odesa, Ukraine*

¹ Fig. 1. An illustration of how a linear current is related to the channel and terminal resistances. For a given gate voltage, the resistance of the conduction channel (21) is inversely proportional to the apparent mobility.

² Fig. 2. The MOSFET band diagram in the ‘ON’ mode, showing a bottleneck for a current with a small electric field and a high-field region of the conduction channel. This bottleneck is similar to the base in a bipolar transistor, and the high-field region is similar to the collector.

³ Fig. 3. Section ETSOI MOSFET and the dependence $n_S \propto V_{GS}$ obtained by writing experimental data (circles) in the model VS (line). SD extension (SDE) region, raised SD—RSD, and buried oxide/BOX layer with conduction channel length L_{eff} are shown [20].

⁴ Fig. 4. III–V HEMT [24] taken for analysis within the scope of the MVS/transmission model.

⁵ Fig. 5. Experimental characteristics of the ETSOI MOSFET with $L_{eff} = 30$ nm (points) and inscribed in the equations of the MVS/transmission model (lines). Data are given for eight values $V_{GS} = -0.2(0.1)0.5$ V [32].

⁶ Fig. 6. The experimental characteristics of III–V HEMT with $L_{eff} = 30$ nm [24] (points) and inscribed in the equations of the MVS/transmission model (line) [32].

⁷ **Fig. 7.** Dependence $1/\mu_{app} \propto 1/L_{eff}$ for III–V HEMT: from the intersection with the ordinate axis, we find the diffusion mobility, and from the angle of inclination, we determine the quasi-equilibrium mean free path [21].

⁸ **Fig. 8.** Dependence of the mean free path (mfp) λ_0 on the length of the ETSOI MOSFET conductivity channel at low V_{DS} [32]. An alternative approach, in which it is assumed that $\lambda_0 = \text{const}$, but a dependence $\mu \propto L_{eff}$ is observed by taking into account backscattering; see [33, 34].

⁹ **Fig. 9.** Determination of thermal velocity v_T from the analysis of experimental data for III–V HEMT [21].

¹⁰ **Fig. 10.** Dependence of the ‘experimental’ transmission coefficient T on the voltage on the drain for the ETSOI MOSFET with channels of different lengths [32].

¹¹ **Fig. 11.** Dependence of the ‘experimental’ critical length with allowance for backward scattering from the drain voltage for ETSOI MOSFET with channels of different lengths [32].

PACS numbers: 61.48.-c, 71.15.Mb, 71.20.Tx, 73.61.Wp, 79.60.Jv, 81.05.U-, 81.07.Pr

Електронні властивості гібридного композиту наноцелюлоза— графеноподібний-ZnO із першопринципних обчислень

А. В. Здешницький, Р. М. Балабай

*ДВНЗ «Криворізький державний педагогічний університет»,
просп. Гагаріна, 54,
50086 Кривий Ріг, Україна*

Методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціялу із перших принципів з використанням авторського програмного комплексу одержано розподіли густини валентних електронів, густини електронних станів, ширини валентної зони, забороненої зони, заряди атомів для композиту на основі целюлози при механічних впливах. Виявлено, що зміна ширини забороненої зони композитів CNC/g-ZnO при механічному стисканні має тенденцію до зменшення. Зафіксовано значне перенесення заряду в межах композиту, що приводить до виникнення областей просторового заряду різних знаків.

Within the framework of the methods of the electron density functional and the *ab initio* pseudopotential, the spatial distributions of the valence electrons' density, the electron density of states, the band gap, the valence band, the charge for the cellulose-based model composite structures under mechanical influences are calculated using the author program complex. As determined, a change in the band gap of CNC/g-ZnO composites under mechanical compression tends to decrease. A significant charge transfer within the composite is recorded; it leads to the initiation of spatial charge regions of different signs.

Методами функционала электронной плотности и псевдопотенциала из первых принципов с использованием авторского программного комплекса получены распределения плотности валентных электронов, плотности электронных состояний, ширины валентной зоны, запрещённой зоны, заряды атомов для композита на основе целлюлозы при механических воздействиях. Выявлено, что изменение ширины запрещённой зоны композитов CNC/g-ZnO при механическом сжатии имеет тенденцию к уменьшению. Зафиксирован значительный перенос заряда в пределах композита, что приводит к возникновению областей пространственного заряда различных знаков.

Ключові слова: метода функціоналу електронної густини, метода псевдопотенціялу, гіbridні композити, нанокристалічна целюлоза, графеноподібний ZnO, електронні властивості.

Key words: electron density functional method, *ab initio* pseudopotential, hybrid composites, nanocrystalline cellulose, graphene-like ZnO, electronic properties.

Ключевые слова: метод функционала электронной плотности, метод псевдопотенциала, гибридные композиты, нанокристаллическая целлюлоза, графеноподобный ZnO, электронные свойства.

(*Отримано 10 квітня 2019 р.*)

1. ВСТУП

Сучасна електроніка, зазвичай, виготовляється з матеріалів, що не піддаються біологічному розкладанню, а іноді потенційно токсичних. До того ж, виготовлення електронних пристройів на сьогоднішній день включає процеси, де потрібен високий вакуум, висока температура, тобто дорогі операції [1]. Разом з тим термін служби електроніки стає дедалі коротшим і наближається до декількох місяців. Це створює не тільки технологічні, але й зростаючи екологічні проблеми [2].

Гіbridніnanoструктури поєднують матеріали з різноманітними властивостями у шаруватих гетероструктурах [3], які лежать в основі сучасної електроніки та можуть привести до нових функціональних властивостей. У традиційних гетероструктурах узгодження гратниць та інші міркування обмежують матеріали, які можуть бути об'єднані, та якість інтерфейсів, які можуть бути досягнуті. Це обмеження можна обійти за допомогою використання гіbridних композитів, які мають слабкі взаємодії між складовими композиту. Ця слабкість уможливлює в принципі укладати в композити широкий діапазон матеріалів разом. Сильні ковалентні зв'язки забезпечують стабільність в межах складових композиту, тоді як слабкі Ван дер Ваальсові сили тримають стек композиту разом. Ці гетерокомпозити можуть демонструвати унікальні фізичні властивості, що дає можливість побудувати нові електронні пристрої. На сьогодні велика увага приділяється органічно-неорганічним гіbridним композитам, оскільки вони володіють вигідними характеристиками як органічних, так і неорганічних матеріалів [4].

Більшість виготовлених гнучких електронних схем використовують в якості основи нафтохемічні полімери, такі як поліефіримід, поліімід, поліетилентерефталат і простий поліефірефіркетон. Очікується, що до 2020 року світовий ринок гнучкої електроніки

досягне \$13,23 млрд., що свідчить про те величезне значення, яке надають розробники електроніки гнучкому матеріалу [5]. Однак, ці синтетичні матеріали виснажуються, але, головне, вони представляють серйозну екологічну проблему через їхню небіорозчинність і проблеми, пов’язані з їхньою рециркуляцією. У зв’язку з цим, перспективним напрямом є використання целюлози в якості підкладинки та функціонального елементу електроніки. Половина біомаси, виробленої фотосинтезувальними організмами, такими як рослини, водорості та деякі бактерії, складається з целюлози, яка є найпоширенішою молекулою на планеті. Це поновлюваний, портативний і гнучкий матеріал [6]. У публікаціях [5–9] наводять деякі властивості п’єзорезистивного тензометричного вимірювача та сенсорної структури на основі наноцелюлози–графена.

Оксид цинку (ZnO), що належить до $A^{II}B^{VI}$ -напівпровідникового класу матеріалів, має стабільну структуру вюрциту в стандартних умовах, є ключовим технологічним матеріалом і може бути використаним як складова гетерокомпозиту. Тонкі плівки ZnO , що мають товщину менше 18 шарів, за розрахунками авторів [10], перетворюються з фази вюрциту в графітоподібну фазу. Однак, експериментально [11] спостерігали, що перетворення в графеноподібний оксид цинку ($g\text{-}ZnO$) відбувається, коли плівка ZnO мала лише три або чотири атомарні шари. Як розрахунки, так і експерименти вказують, що $g\text{-}ZnO$ є хемічно стабільним. Аніони O і катіони Zn утворюють тригонально-пласку координацію замість об’ємної тетраедричної конфігурації в структурі вюрцитів і мають пласку гексагональну комірку ($P63mc$) з параметром гратниці $a = 3,303 \text{ \AA}$, з довжиною зв’язку між атомами Zn та O, рівною $1,92 \text{ \AA}$ [10–12].

Інформації щодо електронних властивостей композитних структур із включенням целюлози та ZnO в повній мірі немає. Тому для її розширення нами були проведені теоретичні дослідження композиту, що складається з графеноподібного оксида цинку та волокон нанокристалічної целюлози. За допомогою авторського програмного коду [13] були обчислені методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів просторові розподіли густини валентних електронів, ширини забороненої зони та величини заряду на йонних остатках атомів композиту при його механічному стисканні.

2. МЕТОДИ ОБЧИСЛЕННЯ

Основні стани електронно-ядерної системи виявлялися за допомогою самоузгодженого розв’язання рівнянь Кона–Шема. Електронні змінні визначалися при фіксованих атомових остатках. Слі-

дуючи за Коном–Шемом [14], електронна густина записувалася в термінах зайнятих ортонормованих одночастинкових хвильових функцій:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (1)$$

Точка на поверхні потенціальної енергії в наближенні Борна–Оппенгаймера визначалася мінімумом енергетичного функціоналу по відношенню до хвильових функцій:

$$E[\{\psi_i\}, \{R_j\}, \{\alpha_v\}] = \sum_i \int_{\Omega} d^3r \psi_i^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right] \psi_i(\mathbf{r}) + U[\{n(\mathbf{r})\}, \{R_j\}, \{\alpha_v\}], \quad (2)$$

де $\{R_j\}$ — координати атомових остовів, $\{\alpha_v\}$ — усі можливі зовнішні впливи на систему.

У загальноприйнятому формулуванні мінімізація енергетичної функціоналу (2) по відношенню до одночастинкових орбіталей при накладених на них додаткових умовах ортонормування приводить до одночастинкових рівнянь Кона–Шема:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{\partial U}{\partial n(\mathbf{r})} \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (3)$$

При розв'язуванні цих рівнянь використовувався формалізм псевдопотенціялу, згідно з яким тверде тіло розглядається як сукупність валентних електронів і йонних остовів.

У наближенні псевдопотенціялу оператор псевдопотенціялу V_{PS} , який описує взаємодію валентних електронів з остовом, має, а відповідна псевдохвильова функція гладка. Псевдопотенціял має правильно представляти далекосяжну природу остова та давати змогу одержати рішення у вигляді псевдохвильових функцій, які співпадають з повною хвильовою функцією за межами радіуса йонного остова r_c . Крім того, бажано, щоб псевдопотенціял був переносним; це означає, що один і той же псевдопотенціял може бути використаний при розрахунках в різних хемічних оточеннях і давати результати обчислення з порівнянною точністю. Так, Бечелет, Хеменн і Шльотер запропонували аналітичний, придатний до вищеозначеніх умов псевдопотенціял [15]. Цей псевдопотенціял із перших принципів використовувався нами.

Повний кристалічний потенціял будується як сума йонних псевдопотенціалів, які не перекриваються і пов'язані з іонами остовів (ядра + остовні електрони), розташованими на позиціях R_s , які періодично повторюються для кристалів:

$$V_{\text{cryst}}(\mathbf{r}) \rightarrow V_{PS}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{p}} \sum_S \hat{V}_S^{PS} (\mathbf{r} - \mathbf{p} - \mathbf{R}_S). \quad (4)$$

Для неперіодичних систем, таких як тонка плівка або композит, проблема відсутності періодичності обходиться методою супергратниці, в межах якої композит, наприклад, періодично повторюється, але віддалі між кожним композитом та його періодичними повтореннями настільки велика, що їхня взаємодія є нехтовою малою. Повсюдна періодичність кристалічної (або штучної) гратниці створює періодичний потенціял і таким чином накладає таку ж періодичність на електронну густину (мається на увазі Блохова теорема). Потенціял Кона–Шема періодичної системи проявляє ту саму періодичність, що й гратниця, а орбіталі Кона–Шема можуть бути записані в Блоховій формі:

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}), \quad (5)$$

де \mathbf{k} є вектором із першої Бріллюенової зони. Індекс i перебігає усі можливі електронні стани. Функція $u_i(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ має періодичність просторової гратниці та може бути розвиненою в ряд за пласкими хвильами. Це обґрунтуете використання пласких хвиль як базовий набір, обраний нами, для розвинення періодичної частини орбіталей. Оскільки пласкі хвилі утворюють повний та ортонормований набір функцій, використання їх для розвинення одночастинкових орбіталей має вигляд:

$$\psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_0} \sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} b_j(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}), \quad (6)$$

де \mathbf{G} є вектор оберненої гратниці, Ω — об'єм елементарних комірок, котрі заповнюють кристал або штучну супергратницю у випадку неперіодичних об'єктів.

Рівняння (3) після Фур'є-перетвору має такий вигляд у оберненому просторі:

$$\sum_{\mathbf{G}} \left[\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - \varepsilon_j \right\} \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} + V_{KS}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \right] b_j(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = 0, \quad (7)$$

де V_{KS} — потенціял Кона–Шема:

$$V_{KS}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') = V_{PS}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) + V_{XC}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}). \quad (8)$$

V_{XC} є обмінно-кореляційним потенціялом; для його розрахунку ми використовували апроксимацію Сіперлі–Олде, параметризовану Педью та Зунгером.

У загальному випадку вирази, що описують потенціали взає-

модії, є комплексними. Використання атомових базисів, що містять операцію інверсії в своїй групі точкової симетрії, приводить до того, що Фур'є-компоненти при розвиненні всіх виразів є реальними.

Основною величиною в формалізмі функціоналу електронної густини є густина електронного заряду. Вона оцінюється на основі самоузгодженого рішення рівнянь (7), яке має здійснюватися в усіх точках незвідної частини Бріллюенової зони:

$$\rho(\mathbf{G}) = \frac{2}{N_T} \sum_{\mathbf{k}} \sum_j \sum_{\alpha \in T} \sum_{\mathbf{G}'} b_j^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}' + \alpha \mathbf{G}) b_j(\mathbf{k} + \mathbf{G}'), \quad (9)$$

де індекс j перебігає усім зайняті стани; \mathbf{k} є вектором із першої Бріллюенової зони; N_T є число операцій α в точковій групі T атомарного базису; множник 2 враховує виродженість за спіном.

Розрахункові зусилля можна скоротити, якщо використовувати метод спеціальних точок. Є різні підходи щодо вибору цих точок. Так, можна використовувати рівномірні або нерівномірні сітки точок; можна з прийнятною точністю замінити сумування за скінченим числом спеціальних точок до однієї точки в Бріллюеновій зоні. Можна обмежитися лише Г-точкою в Бріллюеновій зоні; особливо це стосується штучних періодичних атомарних систем.

Розподіл електронів по енергіях одержувався шляхом числового обчислення похідної $\lim_{\Delta E \rightarrow 0} \Delta N / \Delta E$, де ΔN — кількість дозволених станів, що припадають на проміжок енергії ΔE , із одержаного під час діагоналізації матриці Кона–Шема одночастинкового енергетичного спектра, кількість значень в якому контролюється розміром розвинення хвильової функції. Відповідно до ідеології функціоналу електронної густини, кількість зайнятих станів при $T = 0$ К визначалася половиною кількості електронів у атомарному базисі (у зв'язку з неврахуванням спіну електрона).

Після нульової ітерації самоузгодженого розв'язку рівняння Кона–Шема (7) потенціальна частина оператора Кона–Шема містила лише оператор псевдопотенціялу $V_{kp} = V_{ps}(\mathbf{G}) / \epsilon(\mathbf{G})$, екронований діелектричною функцією. Остання у наближенні Томаса–

Фермі має вигляд $\epsilon(\mathbf{G}) = 1 + \frac{3}{2} \frac{2\pi z e^2}{2\Omega G^2 E_f^0}$, де $E_f^0 = \left(3\pi^2 \frac{z}{\Omega}\right)^{2/3}$ — енер-

гія Фермі вільного електронного газу; z — кількість електронів, що містяться в об'ємі Ω . Тобто не враховувалися потенціяли, що описують Кулонову та обмінно-кореляційну взаємодії електронів, у зв'язку з тим, що після нульової ітерації ще відсутня інформація щодо густини валентних електронів. Після наступних ітера-

цій самоузгодження в операторі Кона–Шема вже враховувалися ці взаємодії. Тому при аналізі результатів обчислення особливу увагу було приділено виявленню впливу на електронні характеристики досліджуваної системи врахування Кулонової та обмінно-кореляційної взаємодії електронів.

Основною величиною розрахунків багатоатомової системи в межах теорії функціонала електронної густини була самоузгоджена електронна густина $n(\mathbf{r})$ (1), котра є неперервною величиною, нормованою на повну кількість електронів у системі; у нашому випадку — на повну кількість електронів в одиничній комірці супергратниці. Для оцінки перерозподілу електронного заряду між атомами композиту розраховувався заряд в сферичному околі атома α об'ємом V_α :

$$q_\alpha = Z_\alpha - \int_{V_\alpha} n(\mathbf{r}) d^3 r . \quad (10)$$

3. ОБ'ЄКТИ ОБЧИСЛЕННЯ

У розрахунках використовувався прийом побудови штучної супергратниці. Супергратниця мала примітивну комірку тетрагонального типу з атомовим базисом, який містив у собі всю інформацію про систему, що досліджувалася. Розміри примітивної комірки у кристалографічних напрямках a , b та c підбиралися такими, щоб уникнути взаємодії композитів кристалічна наноцелюлоза–графеноподібний оксид цинку ($CNC/g\text{-ZnO}$), що транслюються, і дорівнювали $a = b = c = 16,94 \text{ \AA}$. Обчислення проводилися тільки для Г-точки Бріллюенової зони супергратниці. Визначалися та порівнювалися електронні характеристики композиту при його механічному стисканні. Для цього були змодельовані наступні атомарні системи.

Система 1 (умовне позначення CNC) складалася з двох волокон CNC скінченних розмірів, що розташовані інверсно один до одного на віддалі у $4,08 \text{ \AA}$. Атомовий базис містив 36 атомів C, 22 атоми O та 64 атоми H (рис. 1, *a*).

Система 2 (умовне позначення $CNC/g\text{-ZnO}$) складалася з двох фрагментів шарів $g\text{-ZnO}$ одноатомової товщини, що зажаті волокнами наноцелюлози. Атомовий базис містив 36 атомів C, 44 атоми O, 64 атоми H та 5 атомів Zn. Віддаль між шарами оксиду цинку та волокнами наноцелюлози становила значення не менше, ніж $2,04 \text{ \AA}$, що складало суму атомових радіусів Zn та O. Композит $CNC/g\text{-ZnO}$ з вищезазначеною віддаллю між його компонентами вважався механічно ненапруженним (рис. 1, *b*).

Системи 3, 4, 5 представляли собою композит $CNC/g\text{-ZnO}$, описаний як для системи 2, але із зменшеною віддаллю між площи-

ною шарів ZnO та волокнами наноцелюлози, відповідно, на 3%, 4% та 5%. Такі композити вважалися механічно напруженими (стиснутими); умовні позначення — відповідно, (CNC/*g*-ZnO-3%), (CNC/*g*-ZnO-4%), (CNC/*g*-ZnO-5%).

Атомові конфігурації модельних систем дослідження не оптимізувалися.

4. РЕЗУЛЬТАТИ ОБЧИСЛЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Таблиця та рисунки 2–5 демонструють розраховані значення ширин забороненої зони (E_g) та ширин валентної зони (ΔE_v) для описаних вище композитів в залежності від ступеня стискання композиту та ступеня самоузгодження рівняння Кона–Шема, тобто врахування Кулонових та обмінно-кореляційних взаємодій валентних електронів, котрі включаються в розрахунок на ітераціях самоузгодження 1 і вище (див. п. 2).

З одержаних результатів видно, що врахування Кулонових та обмінно-кореляційних взаємодій валентних електронів при оцінці електронних властивостей гібридних композитів є важливим. Так, з рисунків 2–5 очевидно, що зміна ширини забороненої зони та ширини валентної зони композитів при стисканні відрізняється не тільки за величиною, але й за характером. Названі вище величини монотонно змінюються із стисканням, якщо вони оцінені з урахуванням тільки взаємодій валентних електронів з іонними остовами. Тоді як урахування всіх можливих взаємодій в електронно-ядерній системі композиту виявляє немонотонний характер зміни ширини забороненої зони композиту при стисканні, що має екстремум типу мінімуму, який фіксували для систем 3, 4. Тобто максимальне значення ширини забороненої зони належало системі 2 (CNC/*g*-ZnO), коли композит вважався механічно ненапруженним. При стисканні композиту ширина забороненої зони, починаючи із значення 17,42 еВ, зменшувалася, досягаючи мінімуму, рівного 6,53 еВ, а потім, з подальшим стисканням, зростала до значення 10,88 еВ.

Розраховане нами самоузгоджене значення ширини забороненої зони ізольованого фрагменту наноцелюлозного волокна ($E_g = 6,8$ еВ) достатньо добре узгоджується з експериментальним значенням ($E_g \approx 4,5$ еВ) для наноцелюлозної плівки, що наведено в [8].

Щодо ширини валентної зони модельних гібридних композитів, її максимальне значення належало системі 2 (CNC/*g*-ZnO), коли композит вважався механічно ненапруженним. Із подальшим механічним стисканням композиту неузгоджене значення ширини валентної зони монотонно збільшувалося, тоді як узгоджені значення ширини валентної зони демонстрували зменшення із

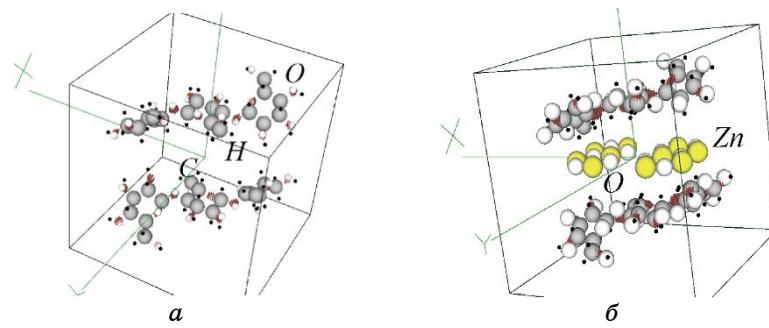


Рис. 1. Одиничні комірки штучних супергратниць та атомові базиси з просторовими розподілами густини валентних електронів для ізозначення 0,9–1 від максимального після нульової ітерації: *a* — для системи 1 (CNC), *б* — для системи 2 (CNC/g-ZnO).¹

ТАБЛИЦЯ. Значення ширин забороненої зони (E_g) та ширин валентної зони (ΔE_v) для систем 1–5.²

№ п/п	Система	Після нульової ітерації		Після третьої ітерації	
		ΔE_v , еВ	E_g , еВ	ΔE_v , еВ	E_g , еВ
1	CNC	2309,98	0,54	7500,01	6,80
2	CNC/ZnO	2135,28	11,43	7535,38	17,42
3	CNC/ZnO-3%	2135,82	10,07	7518,78	7,07
4	CNC/ZnO-4%	2136,37	9,52	7504,63	6,53
5	CNC/ZnO-5%	2136,91	8,71	7491,84	10,88

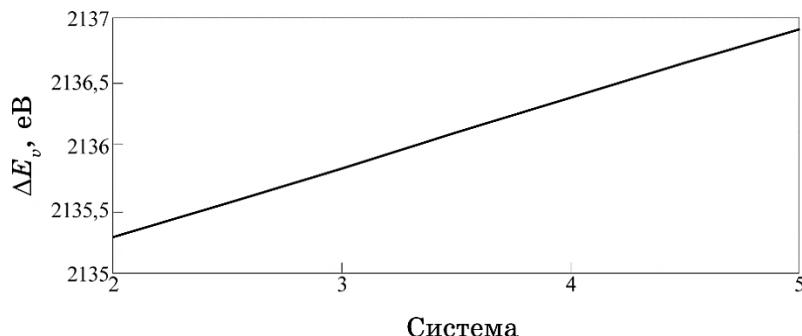


Рис. 2. Значення ширин валентної зони систем 2–5 в залежності від ступеня стискання після нульової ітерації самоузгодження.³

стисканням композиту.

Щодо розрахованого просторового розподілу електронної густини валентних електронів в межах композиту, то видно, що

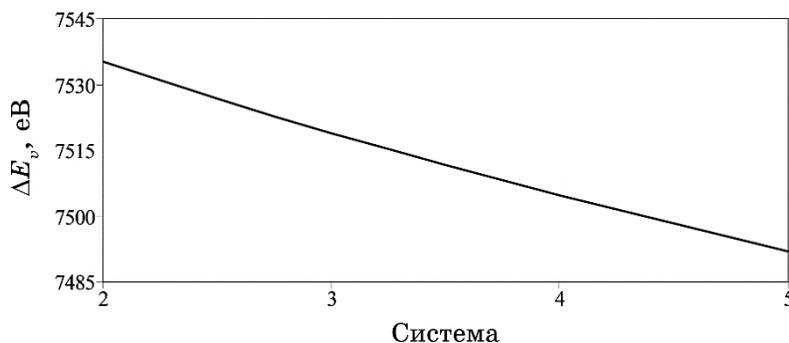


Рис. 3. Значення ширин валентної зони систем 2–5 в залежності від ступеня стискання після третьої ітерації самоузгодження.⁴

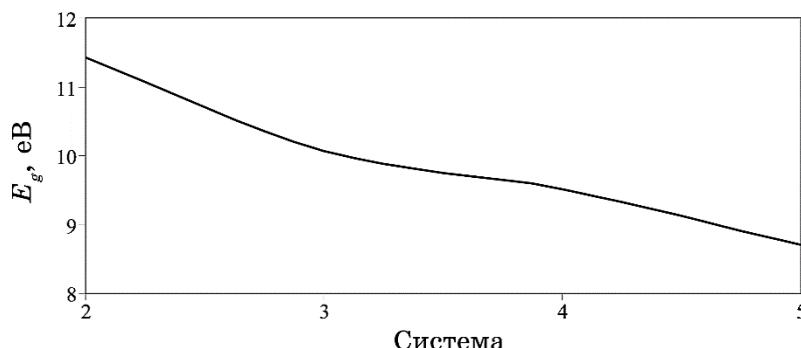


Рис. 4. Значення ширин забороненої зони систем 2–5 в залежності від ступеня стискання після нульової ітерації самоузгодження.⁵

врахування всіх взаємодій приводить до помітного переносу електронного заряду з периферійних областей волокон целюлози в їхню глиб, тоді як часткове врахування взаємодії демонструє рівномірний розподіл валентних електронів уздовж волокон наноцелюлози (рис. 6). Така максимальна зосередженість густини валентних електронів углибині наноцелюлози з охопленням найближчих до неї атомів $g\text{-ZnO}$ зберігається для всіх модельних композитів за їхніх різних механічних станів.

Цей переніс електронного заряду з периферійних областей волокон наноцелюлози в їхню глиб впливає й на значення зарядів в околі йонних остовів її атомів.

Так, заряди на йонних остовах атомів Оксигену, які розташовані по краях волокон целюлози для всіх систем, що обчислювалися, при врахуванні Кулонових та обмінно-кореляційних взаємодій валентних електронів (узгоджений розрахунок) змінюють значення з негативних (неузгоджений розрахунок) на позитивні

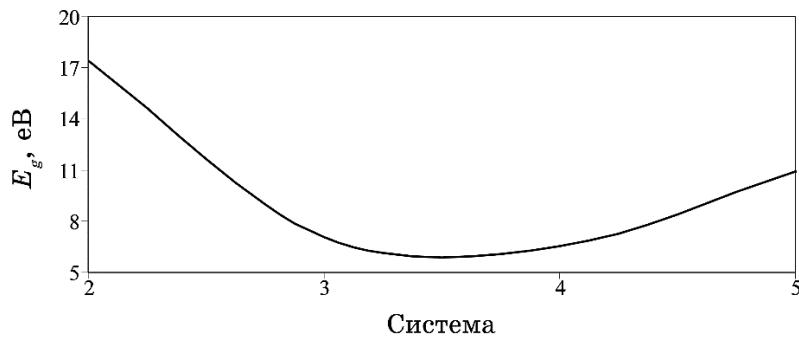


Рис. 5. Значення ширин забороненої зони систем 2–5 в залежності від ступеня стискання при третій ітерації.⁶

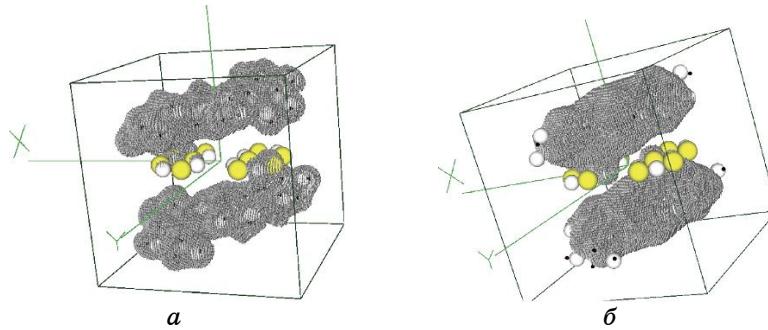


Рис. 6. Одиничні комірки штучних супергратниць та атомові базиси з просторовими розподілами густини валентних електронів для ізозначення 0,1–0,2 від максимального для системи 3 (CNC/g-ZnO-3%): *a* — після нульової ітерації самоузгодження; *b* — після третьої ітерації самоузгодження.⁷

(рис. 7, рис. 12, 13).

Рисунки 8–13 демонструють розраховані значення зарядів у сферичному об’ємі V_α в околі йонних остовів атомів, які належать до волокон наноцелюлози модельних композитів. Радіуси сферичних околів йонних остовів атомів Карбону, Гідрогену та Оксигену складали відповідно 0,73 Å, 0,37 Å та 1,2 Å. Заряди остовів наводилися в зарядах електрона (в квантово-механічних розрахунках використовується атомна система одиниць, в якій заряд електрона вважається рівним одиниці). Порівнюючи одержані заряди для всіх модельних композитів після нульової ітерації самоузгодження, зафіксували, що максимальні значення зарядів йонних остовів притаманні волокнам наноцелюлози без шарів ZnO. Заряди, що оцінені із самоузгоджених розрахунків, майже однакові для всіх композитів і не залежать від ступеня

стискання.

Отже, переніс електронного заряду з периферійних областей волокон наноцелюлози в їхню глиб впливає на значення зарядів в околі іонних остатків її атомів.

Таким чином, електронні властивості гібридних композитних структур на основі органічної нанокристалічної целюлози та непорядкованого графеноподібного оксиду цинку можна контролювати, наприклад, шляхом зміни віддалі між шарами складових компонентів, що відбувається під час механічного стискання. Так, зміна ширини забороненої зони таких композитів при механічному стисканні має тенденцію до зменшення; присутній значний переніс заряду в межах композиту, що приводить до виникнення областей просторового заряду різних знаків.

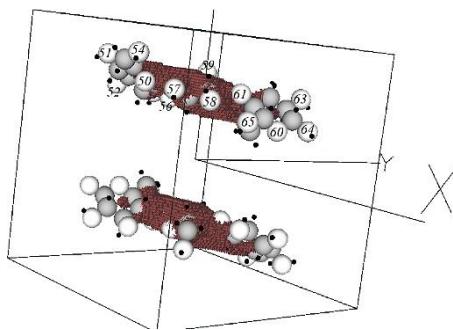


Рис. 7. Одинична комірка штучної супергратниці й атомовий базис з номерами атомів Оксигену в ньому та самоузгоджений просторовий розподіл густини валентних електронів для ізозначенень 0,9–1 від максимального для системи 1 (CNC).⁸

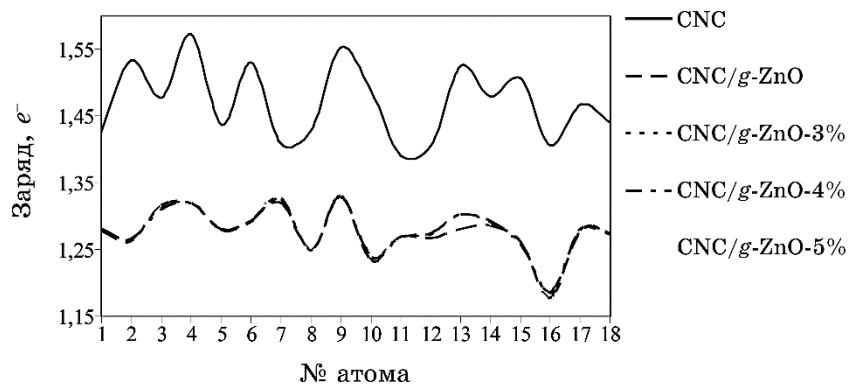


Рис. 8. Величини зарядів на іонних остатках атомів Карбону волокон целюлози для систем 1–5 після нульової ітерації самоузгодження. Номери атомів — згідно з нумерацією в атомовому базисі.⁹

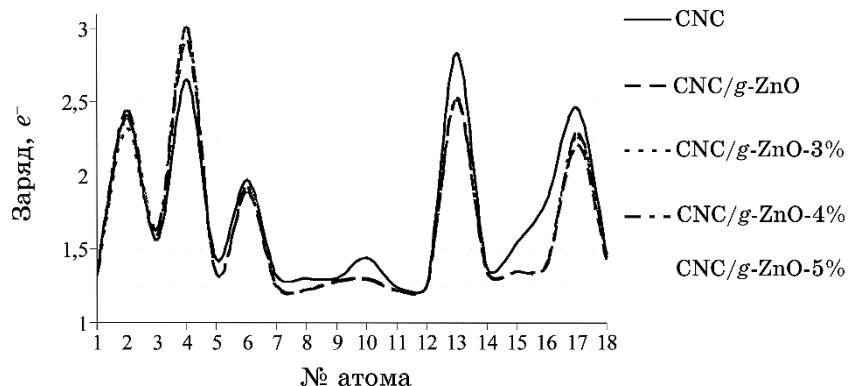


Рис. 9. Величини зарядів на іонних остовах атомів Карбону волокон целюлози для систем 1–5 після третьої ітерації самоузгодження. Номери атомів — згідно з нумерацією в атомовому базисі.¹⁰

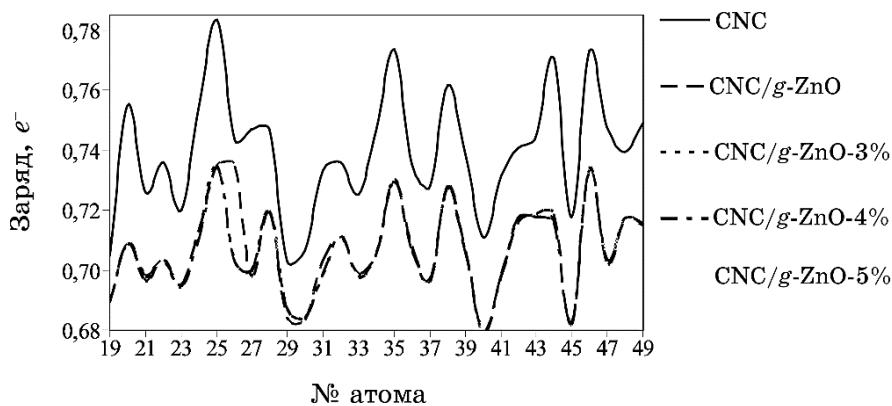


Рис. 10. Величини зарядів на іонних остовах атомів Гідрогену волокон целюлози для систем 1–5 після нульової ітерації самоузгодження. Номери атомів — згідно з нумерацією в атомовому базисі.¹¹

5. ВИСНОВКИ

Методами теорії функціоналу електронної густини та псевдопотенціялів із перших принципів, з використанням авторського програмного комплексу розраховано просторові розподіли валентних електронів, густини електронних станів, ширини забороненої зони, ширини валентної зони для модельних композитних структур на основі органічної нанокристалічної целюлози та неорганічного графеноподібного оксиду цинку при механічних впливах.

Визначено, що при розрахункових оцінках електронних властивостей органічно-неорганічних гібридних композитів важливим

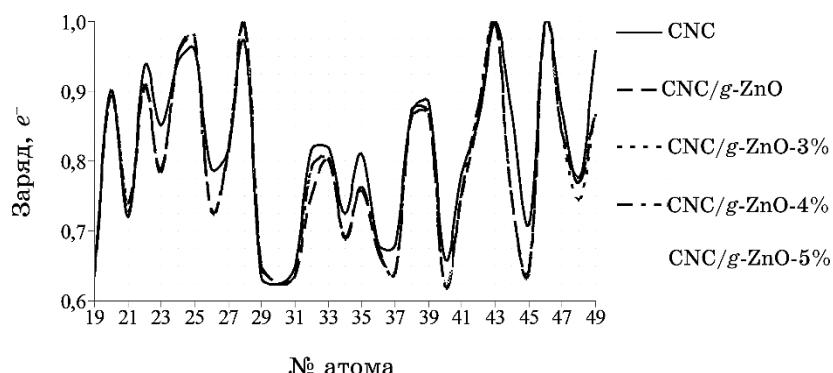


Рис. 11. Величини зарядів на іонних остовах атомів Гідрогену волокон целюлози для систем 1–5 після третьої ітерації самоузгодження. Номери атомів — згідно з нумерацією в атомовому базисі.¹²

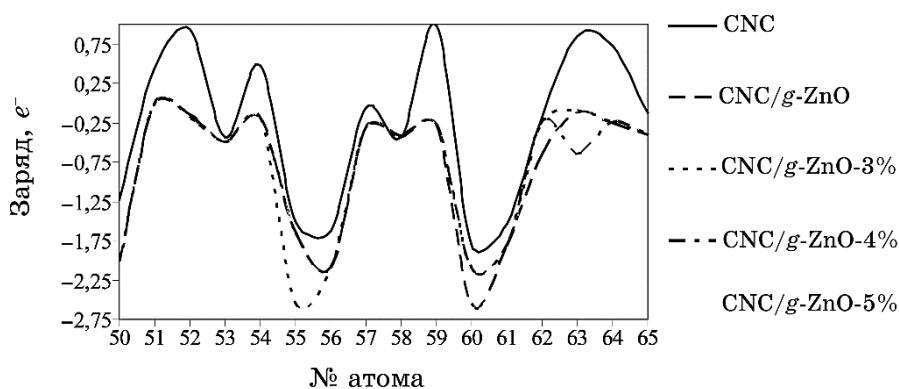


Рис. 12. Величини зарядів на іонних остовах атомів Оксигену волокон целюлози для систем 1–5 після нульової ітерації самоузгодження. Номери атомів — згідно з нумерацією в атомовому базисі.¹³

є врахування Кулонових та обмінно-кореляційних взаємодій валентних електронів.

Виявлено, що зміна ширини забороненої зони композитів CNC/g-ZnO при механічному стисканні має тенденцію до зменшення.

Зафіксовано значний переніс заряду в межах композиту, що приводить до виникнення областей просторового заряду різних знаків.

Встановлено, що електронні властивості гібридних композитних структур на основі органічної нанокристалічної целюлози та неорганічного графеноподібного оксиду цинку можна контролювати шляхом зміни віддалі між шарами складових компонентів,

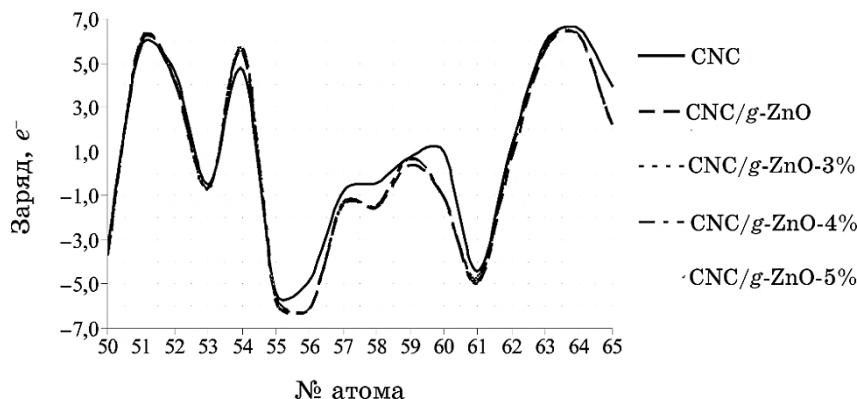


Рис. 13. Величини зарядів на іонних остовах атомів Оксигену волокон целюлози для систем 1–5 після третьої ітерації самоузгодження. Номе-ри атомів — згідно з нумерацією в атомовому базисі.¹⁴

що відбувається під час механічного стискання.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. S. Ummartyotin and M. Sain, *Cellulose Composite for Electronic Devices* (Thailand: Department of Physics, Faculty of Science and Technology, Thammasat University: 2016).
2. *HORIZON 2020—Work Programme 2016–2017, Cross-Cutting Activities (Focus Areas), PILOTS-05-2017: Paper-Based Electronics.*
3. I. V. Antonova, *Semiconductors*, **50**, No. 1: 66 (2016); doi: 10.1134/S106378261601005X.
4. Y. Chujo, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **1**, Iss. 6: 806 (1996); [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(96\)80105-7](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(96)80105-7).
5. L. Valentini, M. Cardinali, E. Fortunati, and J. M. Kenny, *Appl. Phys. Lett.*, **105**: 153111 (2014); <https://doi.org/10.1063/1.4898601>.
6. C. Yan, J. Wang, W. Kang, M. Cui, X. Wang, C. Y. Foo, K. J. Chee, and P. S. Lee, *Adv. Mater.*, **26**, No. 13: 1950 (2014); doi: 10.1002/adma.201304742.
7. A. Kafy, K. K. Sadasivuni, A. Akther, S. K. Min, and J. Kim, *Mater. Lett.*, **159**: 20 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.05.102>.
8. C. D. Simro, J. S. Reparaz, M. R. Wagner, B. Graczykowski, M. Kreuzer, Y. B. Ruiz-Blanco, Y. Garcha, J. M. Malho, A. R. Goci, J. Ahopelto, and C. M. Sotomayor Torres, *Carbohydrate Polymers*, **126**: 40 (2015); doi:10.1016/j.carbpol.2015.03.032.
9. R. Balabai and A. Zdeschhyts, *Ukr. J. Phys.*, **63**, No. 9: 828 (2018); <https://doi.org/10.15407/ujpe63.9.828>.
10. F. ClaeysSENS, C. L. Freeman, N. L. Allan, Y. Sun, M. N. R. Ashfold, and J. H. Harding, *J. Mater. Chem.*, **15**: 139 (2005); doi: 10.1039/b414111c.
11. Z. C. Tu and X. Hu, *Phys. Rev. B*, **74**: 035434 (2006); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.035434>.
12. C. Tusche, H. L. Meyerheim, and J. Kirschner, *Phys. Rev. Lett.*, **99**: 026102

- (2007); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.026102>.
13. *Ab initio* Calculation: <http://sites.google.com/a/kdpu.edu.ua/calculationphysics>.
 14. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, No. 4A: A1133 (1965); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
 15. G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B*, **26**: 4199 (1982); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.4199>.

*Kryvyi Rih State Pedagogical University,
54, Gagarin Avenue,
UA-50086 Kryvyi Rih, Ukraine*

¹ **Fig. 1.** Unit cells of superlattices and atomic bases with the spatial distributions of the valence-electrons' density within the interval of 0.9–1 of the maximum value after the zeroth self-consistent iteration: α —for system 1 (CNC); β —for system 2 (CNC/g-ZnO).

² **TABLE.** The values of the band gap (E_g) and the valence-band width (ΔE_v) for the 1–5 systems.

³ **Fig. 2.** The valence-band width of the 2–5 systems depending on the degree of compression after the zeroth self-consistent iteration.

⁴ **Fig. 3.** The valence-band width of the 2–5 systems depending on the degree of compression after the third self-consistent iteration.

⁵ **Fig. 4.** The band-gap width of the 2–5 systems depending on the degree of compression after the zeroth self-consistent iteration.

⁶ **Fig. 5.** The band-gap width of the 2–5 systems depending on the degree of compression after the third self-consistent iteration.

⁷ **Fig. 6.** Unit cells of superlattices and atomic bases with the spatial distributions of the valence-electrons' density within the interval of 0.1–0.2 of the maximum value for system 3 (CNC/g-ZnO-3%): α —after the zeroth self-consistent iteration; β —after the third self-consistent iteration.

⁸ **Fig. 7.** The unit cell of superlattice, the atomic base with numbers of oxygen atoms within it, and the self-consistent spatial distributions of the valence electrons density within the interval of 0.9–1 of the maximum value for system 1 (CNC).

⁹ **Fig. 8.** The values of charges in the vicinity of the carbon core of cellulose fibres for the 1–5 systems after the zeroth self-consistent iteration. Numbers of atoms accord to numbering in atomic basis.

¹⁰ **Fig. 9.** The values of charges in the vicinity of the carbon core of cellulose fibres for the 1–5 systems after the third self-consistent iteration. Numbers of atoms accord to numbering in atomic basis.

¹¹ **Fig. 10.** The values of charges in the vicinity of the hydrogen core of cellulose fibres for the 1–5 systems after the zeroth self-consistent iteration. Numbers of atoms accord to numbering in atomic basis.

¹² **Fig. 11.** The values of charges in the vicinity of the hydrogen core of cellulose fibres for the 1–5 systems after the third self-consistent iteration. Numbers of atoms accord to numbering in atomic basis.

¹³ **Fig. 12.** The values of charges in the vicinity of the oxygen core of cellulose fibres for the 1–5 systems after the zeroth self-consistent iteration. Numbers of atoms accord to numbering in atomic basis.

¹⁴ **Fig. 13.** The values of charges in the vicinity of the oxygen core of cellulose fibres for the 1–5 systems after the third self-consistent iteration. Numbers of atoms accord to numbering in atomic basis.

PACS numbers: 68.37.Hk, 72.80.Tm, 77.84.Lf, 81.05.U-, 81.16.-c, 82.45.Yz, 82.47.Uv

Synthesis, Structural, Morphological, Electrical, and Electrochemical Properties of $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ /Reduced Graphene Oxide Composite Materials

V. M. Boichuk, Kh. V. Bandura, V. O. Kotsyubynsky, I. P. Yaremiy,
and S. V. Fedorchenko

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str.,
UA-76000 Ivano-Frankivsk, Ukraine*

The paper presents the experimental results of the composite-materials' synthesis on the base of nickel hydroxide $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ and reduced graphene oxide using ultrasound dispersion of hydrothermally obtained $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ and previously chemically reduced graphene oxide. The synthesized material is investigated by XRD, SEM, and impedance spectroscopy. The increasing of composite dispersion degree at increasing of carbon-component content is observed. The electrical conductivity of pure $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ and *r*GO, and $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ /*r*GO composite materials at different ratios of components is analysed at different frequencies in the temperature range of 25–200°C. The decrease in the activation energy of an electric conductivity for the $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ /*r*GO nanocomposite at the component ratio of 1:2, in comparison with pure *r*GO, is observed.

У роботі представлено експериментальні результати синтезу композитних матеріалів на основі гідроксиду ніклю $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ і відновленого оксиду графену методою ультразвукового диспергування гідротермально одержаного $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ і попередньо хемічно відновленого оксиду графену (*r*GO). Синтезований матеріал досліджували за допомогою аналізу дифракції Х-променів, сканувальної електронної мікроскопії та імпедансної спектроскопії. При збільшенні вмісту вуглецевого компоненту спостерігалося збільшення ступеня дисперсності композиту. Проведено аналіз електропровідності чистих $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ і *r*GO, а також композитних матеріалів $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ /*r*GO при різному співвідношенні компонентів при різних частотах в інтервалі температур 25–200°C. Спостерігалося зменшення енергії активації електричної провідності для нанокомпозиту $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ /*r*GO при співвідношенні компонентів 1:2, порівняно з чистим *r*GO.

В работе представлены экспериментальные результаты синтеза компо-

зитных материалов на основе гидроксида никеля $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ и восстановленного оксида графена методом ультразвукового диспергирования гидротермально полученного $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ и предварительно химически восстановленного оксида графена (*rGO*). Синтезированный материал исследовали с помощью анализа дифракции рентгеновских лучей, сканирующей электронной микроскопии и импедансной спектроскопии. При увеличении содержания углеродного компонента наблюдалось увеличение степени дисперсности композита. Проведён анализ электрической проводимости чистых $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ и *rGO*, а также композитных материалов $\beta\text{-Ni(OH)}_2/rGO$ при различном соотношении компонентов при различных частотах в интервале температур 25–200°C. Наблюдалось уменьшение энергии активации электрической проводимости для нанокомпозита $\beta\text{-Ni(OH)}_2/rGO$ при соотношении компонентов 1:2, по сравнению с чистым *rGO*.

Key words: nickel hydroxide, reduced graphene oxide, ultrasound dispersion, hydrothermal synthesis, electrical conductivity, electrochemical properties.

Ключові слова: гідроксид ніклю, відновлений оксид графену, ультразвукове диспергування, гідротермальна синтеза, електропровідність, електрохемічні властивості.

Ключевые слова: гидроксид никеля, восстановленный оксид графена, ультразвуковое диспергирование, гидротермальный синтез, электрическая проводимость, электрохимические свойства.

(Received 15 April 2019; in final form, 22 April 2019)

1. INTRODUCTION

Electrochemical capacitors (EC) due to its power, long cyclic capability and low cost are the excellent solution for novel energy-storage systems for back-up energy devices of renewable sun and wind sources or electric vehicles. There are two different charge storage mechanisms for EC. The first one is based on the electrostatic electric double layer (EDL) formation at the electrode/electrolyte interface during electroadsoption of solvated ions from liquid electrolyte [1]. Another one includes the reversible or semi-reversible Faradaic redox reactions with the dependence of accumulation charge on the electrode potential, which causes electrochemical pseudo-capacitance [2]. The large specific capacitance value of EDL devices (up to hundreds of farads per gram) is a result of very short distance between charged layers separated by electrode/electrolyte interface and very high specific surface area value of electrode materials (up to 3000 m²·g⁻¹) typically based on the porous carbon materials. The redox mechanisms allow accumulating

relatively higher specific capacitance and energy density values compared to the ones for EDL. The main requirement for pseudo-capacitive electrode is the realization of surface and bulk redox process in combination with intercalation of electrically active species (ions from electrolyte) into channels and interlayer space of crystal lattice of electrode materials. The reversible redox activity, high specific surface area and high electrical conductivity are crucially important and simultaneously mutually contradictory demands for high performance for pseudo-capacitors electrode. The EDL capacitors have an extremely high power density value and cycling ability, but specific energy densities are relatively low (up to 12 Wh·kg⁻¹ for the best commercial devices) [3]. At the same time, pseudo-capacitors demonstrate too low power density and low lack of cycling stability for commercial use. The development of hybrid systems that combine Faradaic electrode (energy source) and EDL electrode (power source) allows obtaining a high performance electrochemical cell [4, 5]. The main problem is maintaining the redox reactions reversibility that depends on the battery-type electrode properties and a correct functionality of all components of EC as a unified system. The development of a novel electrode material is crucially important for next technological progress in this branch. Among the perspective materials for Faradaic electrode (RuO₂, MnO₂, MoO₃), nickel hydroxide β -Ni(OH)₂ has a high theoretical specific capacitance (of about 2358 F·g⁻¹ [6]), but very low electrical conductivity restricts its using. The formation of β -Ni(OH)₂–reduced graphene oxide (*r*GO) composite materials allows improving the electrochemical properties of this material.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

Ultrafine β -Ni(OH)₂ was synthesized by hydrothermal route. The sol obtained by the interaction of NiCl₂·6H₂O and ammonia solutions with the presence of PEG 6000 as a surfactant was placed in teflon-lined autoclave and then was kept at the temperature of 120°C for 8 h. The obtained green precipitate was washed until pH = 7 and dried at 60°C. Graphene oxide (GO) was synthesized by modified Hummers method using protocol described in [7]. Graphite fine powder (5 g) and sodium nitrate (2.5 g) were mixed with concentrated sulphur acid (110 ml, 98%) in the ice bath at the temperature of about 0°C. Potassium permanganate (15 g) was slowly added to the mixture at the temperature of about 15–20°C. The purification of GO from Mn ions was realized by addition of sodium hydroxide up to pH = 10 with the removing of the formed precipitate. The obtained colloidal mixture was heated up to 35°C and stirring for 3 hours. Deionized water (230 ml) was added dropwise to the obtained reaction medium with next

its heating up to 95°C and continuous stirring for 1 hour. The deionized water (360 ml) and Hydrogen peroxide (40 ml, 30%) were added to the mixture. After cooling to room temperature, the obtained colloidal suspension was ultrasonicated for 4 hours and centrifuged to provide removing of unexfoliated graphite particles, filtered, washed by HCl and distilled water/ethanol mixture for sulphate species removing. The final dark yellow precipitate was dried in vacuum at 60°C. GO reduction was carried out under the hydrothermal conditions with the presence of hydrazine hydrate. β -Ni(OH)₂/rGO composite was obtained by ultrasound dispersion of β -Ni(OH)₂ and rGO (mass ratio of 2:1, 1:1 and 1:2, respectively) in distilled water.

The phase composition and structure of the synthesized materials were analysed by XRD and SAXS on a DRON-3M powder diffractometer (CuK_α radiation). The average size of coherent scattering domains (CSD) was calculated by Scherrer's formula.

The frequency dependence of electrical conductivity was investigated by impedance spectroscopy (Autolab PGSTAT 12/FRA-2 device) in the frequency range of 0.01–100 kHz at temperatures of 20–200°C. The electrical conductivity value was measured for cylindrical samples prepared by pressing at 20 kN.

Vega 3 MLN TESCAN device Scanning Electron Microscope was used for testing of morphological characteristics of the samples.

Ultrasonic treatment was performed using disperser 'USDN-A' (working frequency of 20–25 kHz).

Electrochemical measurements were realized with a three-electrode cells consisted of working electrode (electrode composition on the pure Ni substrate) reference electrode (Ag/AgCl), counter electrode (platinum wire). Electrode composition consists of 90% active material, 5% acetylene black and 5% polyvinylidene fluoride mixed with acetone and dried at 80°C for 3 hours. 6M·KOH aqueous solution was used as an electrolyte. Cyclic voltammetry measurements were done at scan rate of 1, 2, 3, 4, 5, 10 mV·s⁻¹.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The XRD patterns of the pure rGO, β -Ni(OH)₂, and β -Ni(OH)₂/rGO composite are shown in Fig. 1. All patterns were processed with the PowderCell software [8]. According to XRD data, all the synthesized samples form hexagonal β -Ni(OH)₂ phase (JCPDS 38-0715) with HO–Ni–OH layers that are arranged along crystallographic direction **c** with octahedral coordination of Ni²⁺ ions.

The broadening of (001) diffraction peak is an evidence of dominant particle growth (average size of about 15 nm) along the [100] and [110] directions that causes plate-like morphology. This conclusion is confirmed by direct observation using SEM method (Fig. 2).

The preferred orientation degree of β -Ni(OH)₂ crystallites was calculated by analysis of intensity ratio between (001) and (101) reflexes for composite materials with different rGO contents. The increasing of intensity ratio between (001) and (101) with the increasing of rGO content was observed. It corresponds to increasing of the preferred growth degree. It can be assumed that ultrasonic dispersion causes the decreasing of average particles sizes of materials

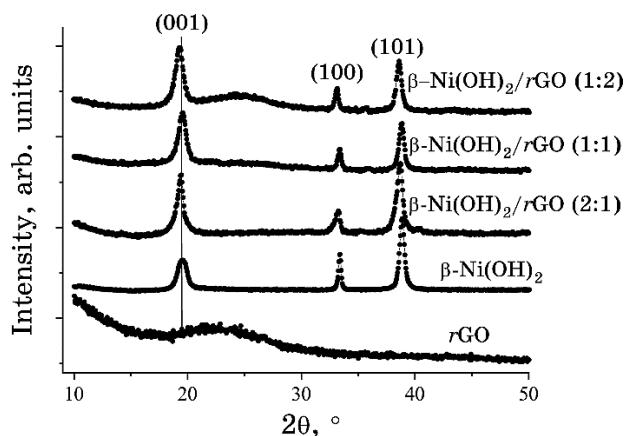


Fig. 1. XRD patterns of β -Ni(OH)₂, rGO and β -Ni(OH)₂/rGO composite materials at different ratio components.

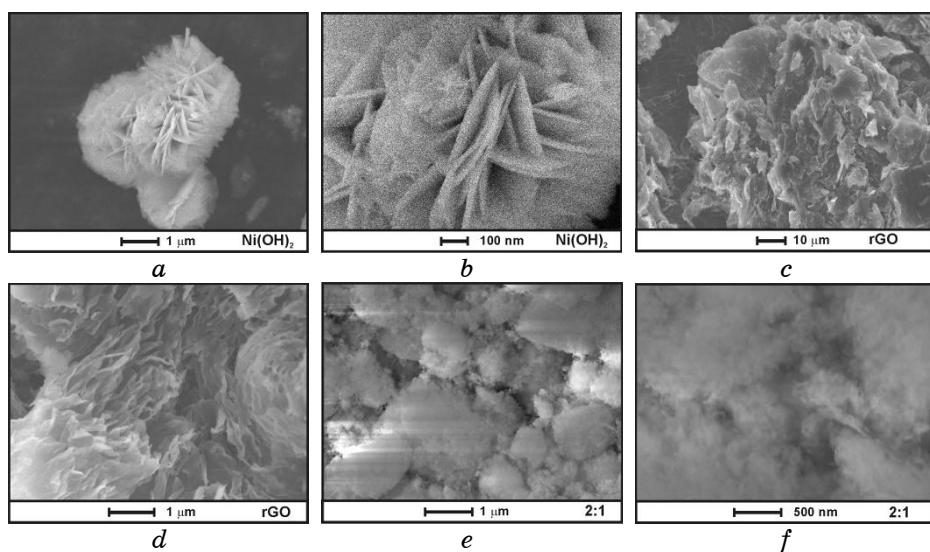
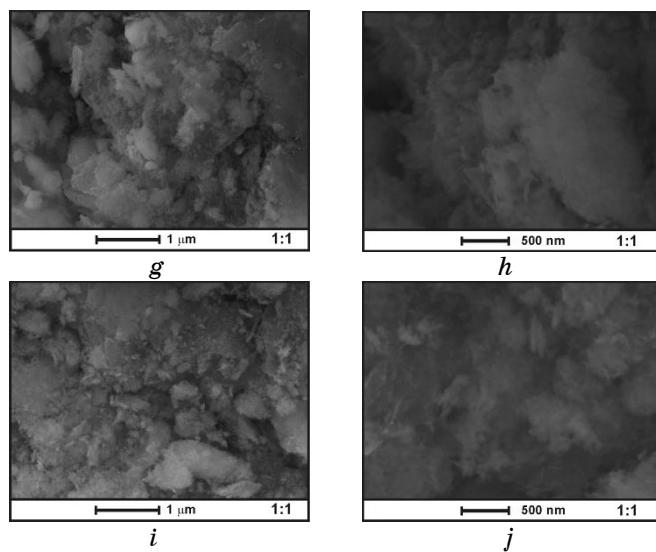


Fig. 2. SEM images of β -Ni(OH)₂ (a, b), rGO (c, d) and β -Ni(OH)₂/rGO (e, f, g, h, i, j) composite materials at different components ratio.



Continuation of Fig. 2.

with possibility of carbon atoms insertion into the interplanar space of $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ that is in a good agreement with SEM data (Fig. 2).

The electrical conductivity mechanisms for pure $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ and rGO, and $\beta\text{-Ni(OH)}_2/r\text{GO}$ composite materials at different components ratio were analysed by impedance spectroscopy at temperatures of 25–200°C (Fig. 3). The non-linear temperature dependences of the $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ electric conductivities at some selected frequencies demonstrate the presence of maximum at 125°C with next decreasing of conductivity. The observed phenomena are caused by the dominance of protonic conductivity in $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ with the hopping mechanism of charge carriers [9]. The temperature increasing leads to water molecules removing from interplanar space and it changes the electrical conductivity mechanism. The slight changes in the conductivity at low frequencies and its increase with frequency increasing were observed for the sample at measurement temperatures of 175 and 200°C that is typical for disordered semiconductors. Jonscher power law was used to interpret the relaxation frequency of electrical conductivity: $\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n$, where σ_{dc} is the dc conductivity, A —prefactor, and n is a frequency exponent parameter ($0 < n < 1$) characterizing the deviation from Debye behaviour and measurement of the interionic coupling strength [10]). Calculated values of n are 0.41 ± 0.06 and 0.95 ± 0.05 for curves obtained at 175 and 200°C, respectively. The range of $0 < n < 0.4$ is an evidence of charge transferring through the system of conductive grains separated by less conductive barriers, which behave as macroscopic di-

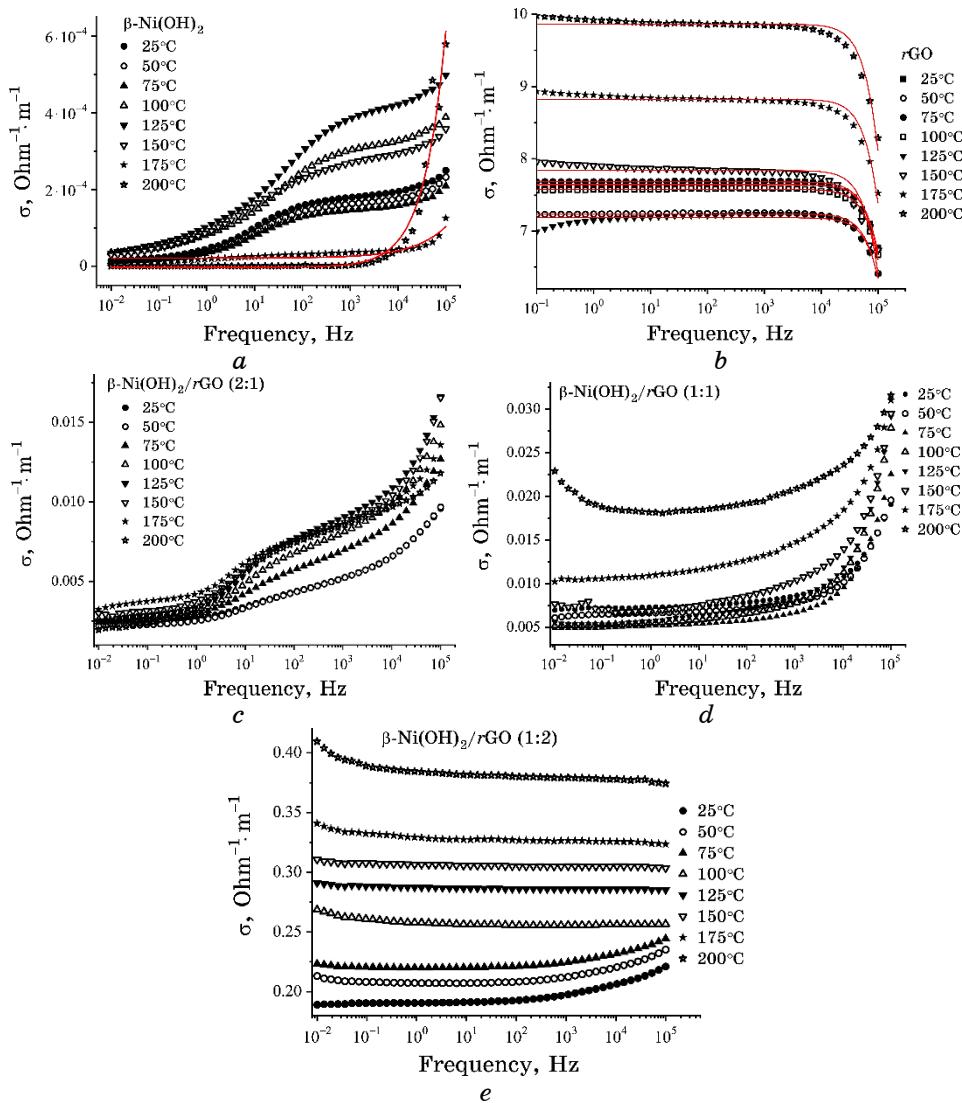


Fig. 3. The frequency dependence of electrical conductivity of $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ (a), $r\text{GO}$ (b) and $\beta\text{-Ni(OH)}_2/r\text{GO}$ (c, d, e) composite materials at different temperatures (solid lines are fitting results of Eq. (1)).

poles strongly interacting with each other [11].

The exponent range of $0.4 < n < 0.6$ suggests multipolaron hopping of charge carriers across the grains interfaces boundaries [12]. The obtained result indicates the transition from diffusively limited character of carrier hops between quasi-equilibrium positions in the crystal lattice separated by a potential barrier and correlated barri-

er-hopping mechanism of conductivity.

The decreasing of specific electrical conductivity that is observed for pure *r*GO at frequencies >1000 Hz corresponds to electric current distribution near the surface of conducting graphene packages (skin effect) [13]. In this case, $\sigma(\omega, T)$ curves can be fitted by Drude model as $\sigma(T) = \frac{\sigma_{dc}}{1 + \omega^2\tau^2(T)}$, where σ_{dc} is a direct current conductivity.

The slight change in $\sigma_{dc}(T)$ in a range of 25–100°C with the next linear growth was observed. Both σ_{dc} depend on the temperature following Arrhenius law: $\sigma_{dc}(T) = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right]$, where E_a is activation energy, σ_0 and τ_0 are prefactors [14]. The calculated value of activation energy is 0.07 eV.

The increasing of *r*GO component relative content in composite materials leads to a systematic evolution of the electric conductivity spectra. The characteristic changes are also observed at the increasing of experiment temperature. The effect of *r*GO component for β - Ni(OH)_2 /*r*GO (2:1) composite material corresponds to additional conductivities increasing in the frequency range of about 10^0 – 10^2 Hz (Fig. 3). Highly sensitive behaviour of temperature dependences of electrical conductivity on the frequency was observed for this sample. This effect is a result of two components presence with different conduction mechanisms that are dominant at different temperatures and frequency ranges (Fig. 4, a). It can be assumed that the increase in temperature or signal frequency causes the enlarg-

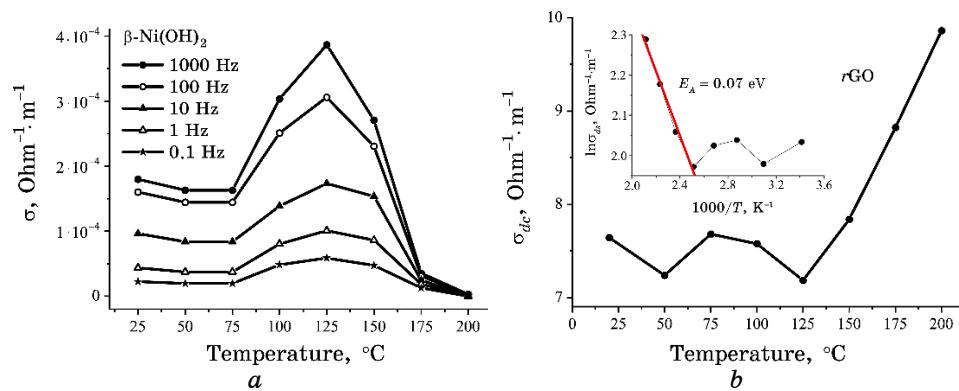


Fig. 4. The temperature dependences of specific electrical conductivities for pure β - Ni(OH)_2 at selected frequencies (a) and σ_{dc} parameter for *r*GO sample at different temperatures with corresponding Arrhenius plot (b).

ing of carbon component influence. This assumption is confirmed by the temperature dependences of electrical conductivity of β -Ni(OH)₂/rGO (1:1). The slow increase in electrical conductivity in the low-frequency region with its gradual increasing and a jump in the high-frequency region are observed for all the temperatures less than 200°C (Fig. 3). The gradual increase in the low-frequency electrical conductivity was observed for this temperature. The same effect for composite material with highest rGO content (β -Ni(OH)₂/rGO (1:2)) was observed at temperatures more than 100°C. Temperature dependences of electrical conductivity for this material became frequency-independent that allow calculating an activation energy value (Fig. 5, d). The calculated value of activation energy is about 0.06 eV that corresponds to better electrical conductivity of composite system.

Cyclic voltammetry method was used for testing of electrochemical performance of all the synthesized materials in 6M-KOH aqueous solution (Fig. 6).

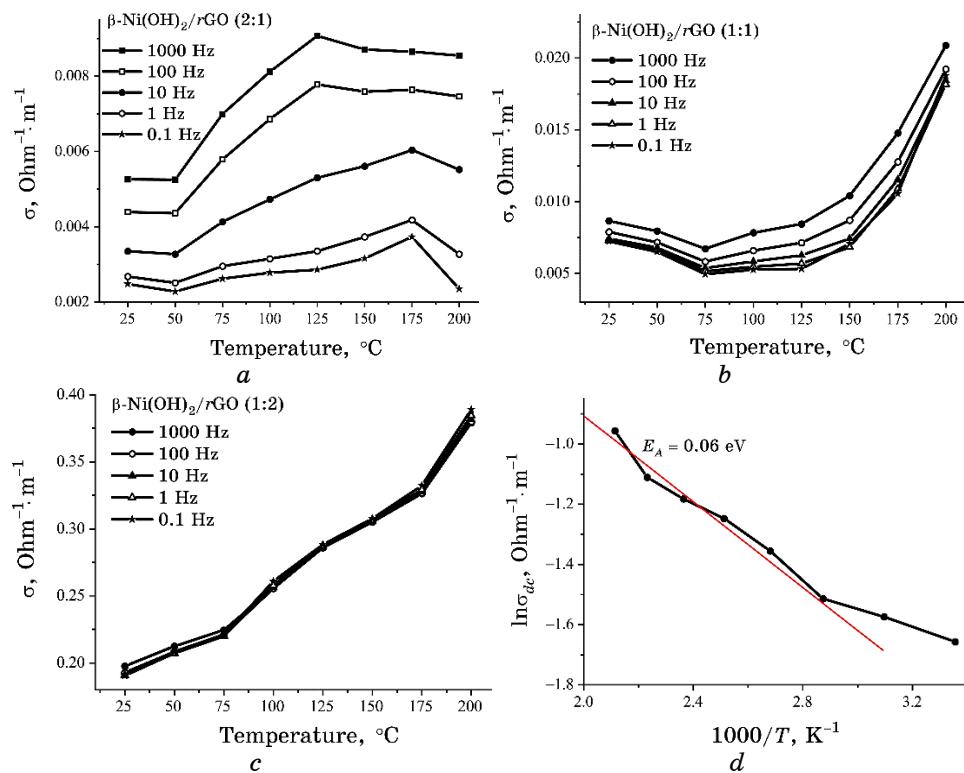


Fig. 5. Temperature dependences of electrical conductivity for β -Ni(OH)₂-rGO composites at different frequencies.

As can be seen from Fig. 6, *a*, all the CVA curves measured for *r*GO electrodes exhibit almost close to rectangular shapes in the range of 0 V to 0.5 V that is the evidence of a reversible capacitive

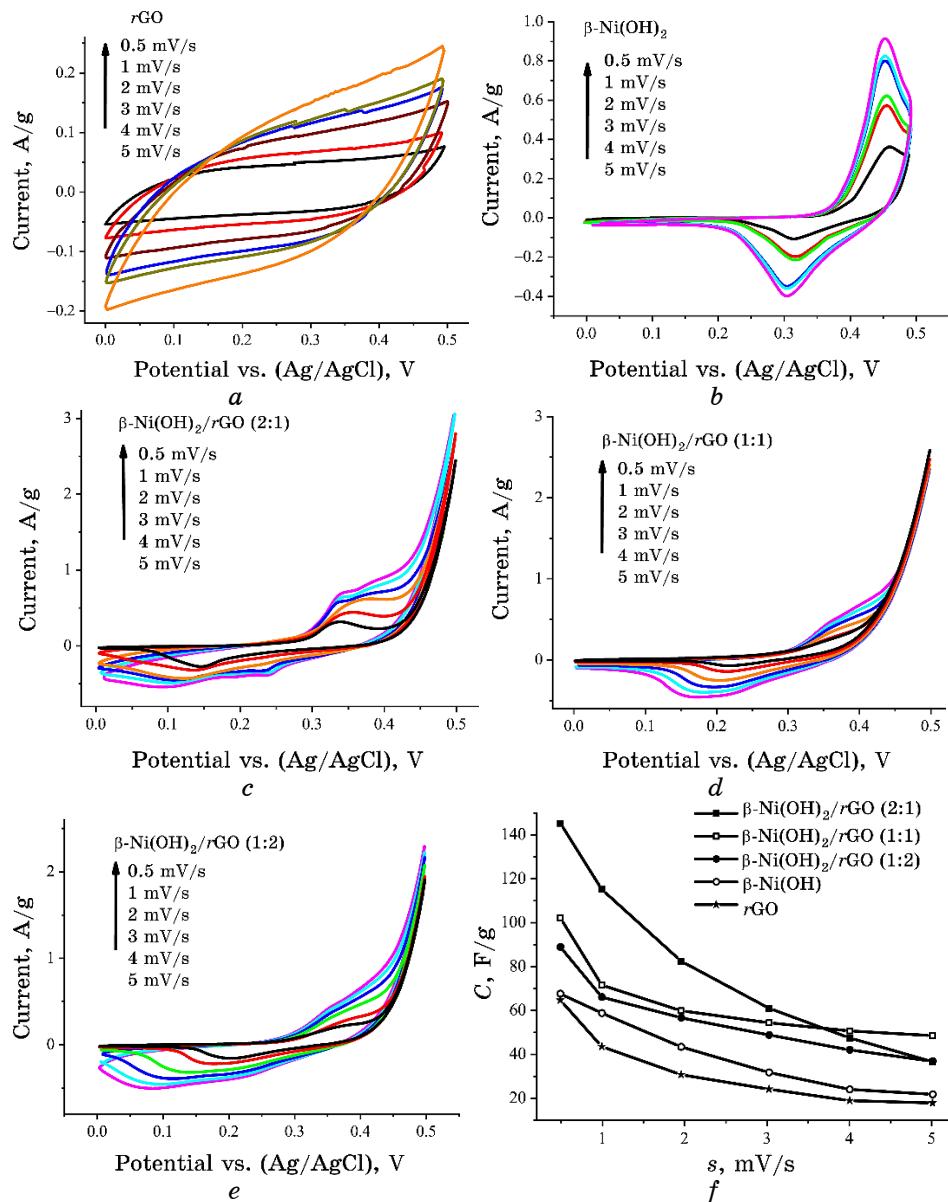


Fig. 6. Cyclic voltammograms obtained at various scan rate for electrode based on (a) rGO, (b) β -Ni(OH)₂ and (c, d, e) β -Ni(OH)₂/rGO (c) composites, and (f) the dependences of capacitance on scan rate.

behaviour of charge accumulation. The transformation of CVA curves with scan rate increasing is typical for EDL charge accumulation type [15]. The pair of well-defined redox peaks is observed on CVA plots of Ni(OH)₂-based electrode (Fig. 6, b) that corresponds to the Faradaic reactions [16] $\beta\text{-Ni(OH)}_2 + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + e^-$. The symmetry of anodic and cathodic peaks is a result of the reversible process behaviour and measured charge storage are caused by pseudocapacitive mechanism. The redox processes are observed on the CVA response measured for composite electrodes (Fig. 6, c–e) but in this case the peaks are broadened and changes in shape of CVA curves with the scan rate increasing are not significant. This indicates both complex character of electrode capacitance and better charge carriers transport through the electrode material.

The values of average specific capacitances (C) were calculated using the area under the CVA curves as a function of potential scan rate [16]: $C = \int_{U_1}^{U_2} I(U)dU / 2ms(U_2 - U_1)$, where U_1 and U_2 are cut-off potentials, $I(U)$ is a current, m is a mass of active electrode material, s is a scan rate. The values of specific capacitance for rGO- and $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ -based electrodes change from 65 to 18 F·g⁻¹ and from 68 to 22 F·g⁻¹ with the scan rate increasing in a range of 0.5–5 mV·s⁻¹ (Fig. 6, f). $\beta\text{-Ni(OH)}_2/r\text{GO}$ composite with maximal $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ content demonstrates the best capacitive response (145 F·g⁻¹ at $s = 0.5$ mV·s⁻¹) with the maximal decrease in specific capacitances with the scan rate increasing. The increasing of carbon component content leads to the deterioration of capacitive properties. The maximal specific capacitance values for the $\beta\text{-Ni(OH)}_2/r\text{GO}$ composites are 102 and 89 F·g⁻¹ at component ratio 1:1 and 1:2, respectively.

4. CONCLUSIONS

Simple and effective hydrothermal synthesis of $\beta\text{-Ni(OH)}_2/r\text{GO}$ using ultrasonic dispersion of hydrothermally synthesized $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ and chemically reduced graphene oxide is proposed. The preferred orientation of $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ crystallites in (001) crystallographic plane was observed. The increasing of carbon component in composite material leads to the increase in sample dispersion degree. The increasing of interplanar distance along crystallographic direction c for $\beta\text{-Ni(OH)}_2/r\text{GO}$ composite (components' ratio of 1:2) can be explained by insertion of carbon atoms. The frequency dependencies of conductivity of initial components ($\beta\text{-Ni(OH)}_2$ and $r\text{GO}$) and composite materials at different components' ratio were investigated. The protonic conductivity mechanism is dominating for pure $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ up to 150°C. Activation energy of electronic conductivity for reduced

graphene oxide was about 0.07 eV. The frequency and temperature dependences of electrical conductivities were observed for the samples with component ratio of 1:2 and 1:1. The formation of β -Ni(OH)₂/rGO nanocomposite at component ratio of 1:2 leads to frequency-independent conductivity with activation energy value of about 0.06 eV. The dominating of electrostatic and Faradaic capacitance response was observed for rGO- and β -Ni(OH)₂-based electrodes, respectively. The maximal capacitive performance was observed for β -Ni(OH)₂/rGO composite with component ratio of 2:1. The specific capacitance increasing for β -Ni(OH)₂/rGO system in comparison with pure components is a result of increase in both electron and ion transfer due to the increase in conductivity and electrode/electrolyte interface area.

REFERENCES

1. L. L. Zhang and X. S. Zhao, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, No. 9: 2520 (2009).
2. E. Frackowiak, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, No. 15: 1774 (2007).
3. H. Ji, X. Zhao, Z. Qiao, J. Jung, Y. Zhu, Y. Lu, and R. S. Ruoff, *Nat. Commun.*, **5**: 3317 (2014).
4. A. Gonzalez, E. Goikolea, J. A. Barrena, and R. Mysyk, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **58**: 1189 (2016).
5. L. O. Shyyko, V. O. Kotsyubynsky, I. M. Budzulyak, and P. Sagan, *Nanoscale Res. Lett.*, **11**, No. 1: 243 (2016).
6. L. Sosorov, T. Boyadzhieva, V. Koleva, A. Stoyanova, and R. Stoyanova, *ECS Trans.*, **74**, No. 1: 213 (2016).
7. D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, and J. M. Tour, *ACS Nano*, **4**, No. 8: 4806 (2010).
8. W. Kraus and G. Nolze, *J. Appl. Crystallogr.*, **29**, No. 3: 301 (1996).
9. S. Deabate, F. Henn, S. Devautour, and J. C. Giuntini, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, No. 6: J23 (2003).
10. J. C. Dyre and T. B. Schroder, *Rev. Mod. Phys.*, **72**, No. 3: 873 (2000).
11. A. Jonscher, *J. Non-Cryst. Solids*, **8**, No. 10: 293 (1972).
12. N. Naresh and R. Bhrownik, *J. Phys. Chem. Solids*, **73**, No. 2: 330 (2012).
13. F. Wu, A. Xie, M. Sun, Y. Wang, and M. Wang, *J. Mater. Chem. A*, **3**, No. 27: 14358 (2015).
14. K. Chakraborty, S. Chakrabarty, T. Pal, and S. Ghosh, *New J. Chem.*, **41** No. 11: 4662 (2017).
15. J. Lazarte, R. Dipasupil, G. Pasco, R. Eusebio, A. Orbecido, R. A. Doong, and L. Bautista-Patacsil, *Nanomater.*, **8**, No. 11: 934 (2018).
16. M. Aghazadeh, A. N. Golikand, and M. Ghaemi, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, No. 14: 8674 (2011).

PACS numbers: 62.23.Pq, 68.37.Ps, 81.05.Zx, 81.07.Pr, 81.16.Pr, 81.70.Bt, 82.35.Np

Вплив окисненого графену на механічні властивості поліепоксидних композитів та їхню стійкість до агресивних середовищ

Д. Л. Старокадомський¹, Н. В. Сігарьова¹, С. В. Шульга¹,
Л. М. Кохтич², Н. М. Мошківська¹, А. А. Ніколайчук¹,
О. О. Ткаченко¹, М. М. Решетник³

¹*Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,
вулиця Генерала Наумова, 17,
03164 Київ, Україна*

²*Інститут фізики НАН України,
проспект Науки, 46,
03028 Київ, Україна*

³*Національний науково-природничий музей НАН України,
вулиця Богдана Хмельницького, 15,
01030 Київ, Україна*

Вивчено полімерні композитні матеріали на основі епоксидної смоли, наповненої окисненим графеном із концентрацією наповнення у 0,5–5 мас.%. Дослідження проводилися для двох типів одержаних композитів, залежно від витримки та методи одержання. Перший тип композицій витримували 20–25 діб (композити ГО'), а другий — біля 6 год (композити ГО"). Встановлено немонотонний вплив наповнювача на механічні параметри та хемічну стійкість епоксидних композитів. Показано, що стійкість композитів у суміші ацетон-етилацетат та у 25% розчині азотної кислоти HNO_3 залежить від методи одержання композицій (часу витримки перед отвердінням): композити ГО' інертніші за композити ГО". Даний ефект можна пояснити припущенням про оптимальнішу структуру композитів ГО": закручено-згорнута структура ГО у композитах ГО' має бути менш сприйнятливою за сланцеву структуру композитів ГО". Дані міркування уможливлюють говорити про перспективність ГО як посилювального наповнювача у разі оптимізації технології виготовлення композитів.

Polymer composite materials on the base of an epoxy resin filled with graphene oxide with concentration of 0.5–5 mass.% are studied. The research is carried out for two types of composites obtained, depending on the exposure and method of obtaining. The first type of compositions is

kept for 20–25 days (composites GO'), and the second one is kept about 6 hours (composites GO"). The nonmonotonic influence of filler on the mechanical parameters and chemical resistance of epoxy composites is revealed. As shown, the stability of composites in the acetone–ethyl acetate mixture and in the 25% solution of the nitric acid HNO_3 depends on the method of obtaining the compositions (i.e., curing time before induration); composites GO' are more inert than composites GO". This effect can be explained by the assumption of an optimal structure of composites GO": the curled-twisted structure of GO in composites GO' should be less susceptible to the shale structure of composites GO". These arguments allow us to talk about the promise of GO as an enhancement filler in the case of optimizing the technology of composite fabrication.

Изучены полимерные композитные материалы на основе эпоксидной смолы, наполненной окислённым графеном в концентрации наполнения 0,5–5 масс.%. Исследования проводились для двух типов полученных композитов в зависимости от выдержки и метода получения. Первый тип композиций выдерживали 20–25 суток (композиты ГО'), а второй — около 6 ч. (композиты ГО"). Установлено немонотонное влияние наполнителя на механические параметры и химическую устойчивость эпоксидных композитов. Показано, что устойчивость композитов в смеси ацетон–этилацетат и в 25% растворе азотной кислоты HNO_3 зависит от метода получения композиций (времени выдержки перед отвердением): композиты ГО' инертнее композитов ГО". Данний эффект можно объяснить предположением об оптимальной структуре композитов ГО": закрученно-свёрнутая структура ГО в композитах ГО' должна быть менее восприимчивой сланцевой структуры композитов ГО". Даные рассуждения позволяют говорить о перспективности ГО как усиливающего наполнителя при оптимизации технологии изготовления композитов.

Ключові слова: епоксидний композит, окиснений графен, хемічна стійкість, механічні властивості.

Key words: epoxy composite, oxidized graphene, chemical resistance, mechanical properties.

Ключевые слова: эпоксидный композит, окислённый графен, химическая стойкость, механические свойства.

(*Отримано 28 березня 2019 р.; остаточна версія — 18 липня 2019 р.*)

1. ВСТУП

Графен як вуглецевий матеріал з двовимірною структурою є об'єктом досліджень в області матеріалознавства, що впливає на міжфазну поверхню та властивості матеріалу, особливо полімерної епоксидної структури. Згідно з роботою [2], графенова будова

являє собою моноатомові листи sp^2 -гібридизованих атомів Карбону, упакованих у двовимірні стільникуваті комірки з дистанцією зв'язку $-\text{C}-\text{C}$ у $\approx 0,142$ нм. Графенова теплопровідність ($5000 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) вища, ніж у карбонанотрубок ($3000\text{--}3500 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) та алмазу ($2000 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) з коефіцієнтом термопровідності графенових мембрани, еквівалентним значенню для міді ($600 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) [2].

Встановлено, що хемічно активна бокова графенова структура поліпшує адгезію полімерного матеріалу до поверхонь. Наповнення епоксидних композитів підвищує термостійкість і теплопровідність, оскільки низька терморезистентність ненаповненої епоксидної смоли в інтервалі $200\text{--}250^\circ\text{C}$ обмежує її практичне застосування.

Модифікування поверхні окисненого графену відкриває значний інтерес до властивостей систем окиснений графен–епоксиполімер [3–7].

Епоксидна смола при наповненні мікронаповнювачами [8–10] і нанодобавками [2, 11, 12] змінює свої властивості завдяки хемічній взаємодії епоксигруп та груп $-\text{OH}$. Пластиначата двовимірна структура графеноксиду уможливлює одержувати високі фізико-механічні та термоелектропровідні характеристики.

Мета даної роботи — встановлення кореляції між фізико-механічними властивостями та хемічною стійкістю до агресивних середовищ полімерних композитів з окисненим графеном при малому інтервалі наповнення.

2. ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ

Досліджено композити епоксидної смоли марки Ероху-520 (Чехія) з окисненим графеном (Китай) з концентрацією наповнення у 1,0, 2,0 та 5,0 мас.%. Окиснення бічної поверхні графену використано для варіації теплового поверхневого опору міжфазної межі в композитах. Величина питомої поверхні графену $\approx 790 \text{ м}^2/\text{г}$. Наночастинки графену представляли собою блоки, що складаються з декількох десятків слабковзв'язаних графенових шарів площею не менше $5\times 5 \text{ мкм}^2$.

Типову структурну формулу графеноксиду зображенено на рис. 1, згідно з даними роботи [5].

Виготовлення епоксиграфенокисненого композиту відбувалося з додаванням затверджувача поліетиленполіаміну ПЕПА у співвідношенні 7:1. Полімеризацію проводили за кімнатної температури 5 днів і при 55°C протягом 6 годин для видалення фізично зв'язаної води. Технологія одержання досліджуваних зразків відрізнялася часом витримки та додаванням затверджувача смоли.

Одержані композитні зразки вивчали методою рентгеноструктур-

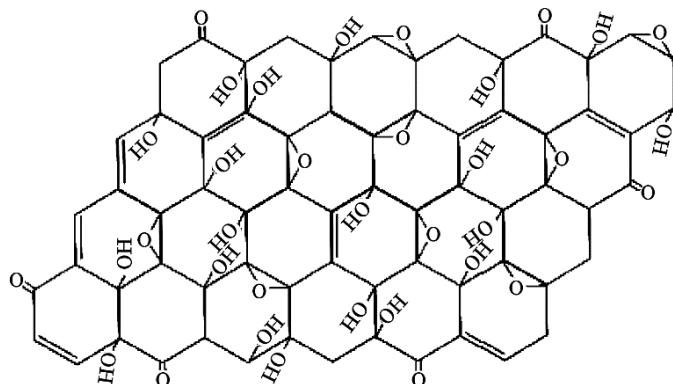


Рис. 1. Структурна формула окисненого графену.¹

турної аналізи, механічними методами дослідження; також визначали їхню здатність до набухання.

Набухання — основна стадія процесу модифікації, в результаті якої відбувається доступ реагентів всередину частинок полімеру. Ступінь набухання знаходили зі співвідношення: $q = (m - m_0)/m_0$, мас.%, де m та m_0 — маси прореагованого та вихідного зразків відповідно. Розчинниками для полімерних композитів були 25% розчин азотної кислоти HNO_3 (модель сильно кислого й окислювального середовища) та суміш ацетон-етилацетат у співвідношенні 1:1 і дистиллят. Досліджувані зразки були у спеціальних місткостях — бюксах з агресивною рідиною (у вигляді лінзовидних таблеток діаметром у 7–8 мм і висотою у 1–2 мм) за температури у $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.

Для визначення міцності на стиск (σ_0) зразки для навантажень підготували у вигляді циліндрів діаметром $d = 0,7$ см і висотою $h = 1,2$ см. Дослідження здійснювалися відповідно до ГОСТ 4651-68 на установці Shopper. Межу міцності на стиск визначали як середнє за результатами навантажень 5–7 зразків.

Згідно з ГОСТ 14760-69 проводилися механічні випробування на відрив сталевих круглих площ із площею склейки у 5 cm^2 установкою УММ-10 Армавір. Виготовлені пластини розміром $1 \times 5 \times 0,185$ см з епоксидною смолою ЕД-520 та окисненим графеном піддавали випробуванню на вигин. Схему дослідів подано на рис. 2.

Рентгеноструктурну аналізу окисненого графену представлено на рис. 3. На рентгенограмі зразку спостерігається сигнал при $\Theta = 25^\circ$, що характерний для окисненого графену. Сигнал при $\Theta \approx 43^\circ$ відповідає, напевно, структурним чи домішковим дефектам. Наявність двох рефлексів свідчить про двовимірну структуру графенових площин (рис. 3) [13].

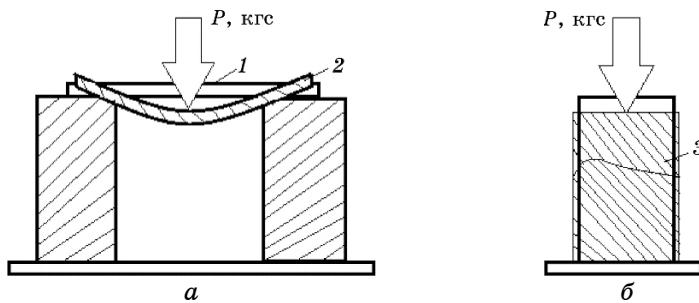


Рис. 2. Схема випробування межі міцності на вигин (а) та на стиск (б): 1 — пластина; 2 — деформована пластина; 3 — зразок після руйнування.²

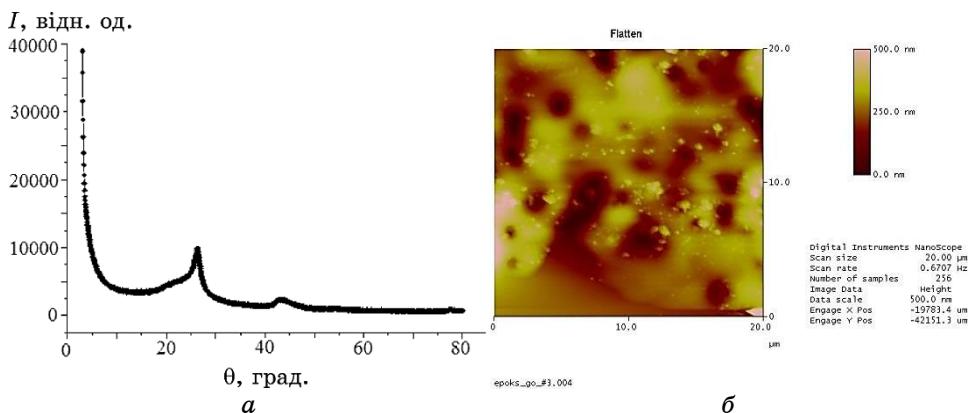


Рис. 3. (а) Рентгеноограма частинок окисленого графену; (б) АСМ-зображення композиту з 2 мас.% окисленого графену.³

2.1. Вплив витримки та методу одержання композитних матеріалів на хемічну стійкість і набухання в агресивних рідинах

2.1.1. Набухання в 35% H_2O_2 . Перекис водню навіть у аптечних концентраціях (3%) є сильним окиснювачем. У висококонцентрованому ж вигляді це дуже агресивне середовище, й навіть епоксидний полімер деструктує в ньому протягом 2–3 тижнів. При цьому епоксидка мутніє чи біліє та покривається сіткою мікротріщин.

З рисунку 5 видно, що активність набухання помітно зростає після наповнення графеноксидом навіть у дуже малій концентрації (0,1 мас.%). Наповнені зразки демонструють приблизно однакову швидкість набухання, вдвічівищу, ніж для ненаповнено-го полімера.

ТАБЛИЦЯ. Механічні параметри смоли.⁴

Концентрація наповнення <i>C</i> , мас.%	Межа міцності на стиск <i>P</i> , кгс	<i>P</i> ^{cp} , кгс	<i>P/P</i> ₀ , %
0	350–350–360–370–380–380–400–420	376,25	100
1	280–290–340–380–390–400	346,6	92,1
2	350–370–370–370–370–380	365,7	97,1
5	340–370–380–400–400	378	100,4
<i>C</i> , мас.%	Адгезія до сталі при відриві <i>Q</i> , кгс	<i>Q</i> ^{cp} , кгс	<i>Q/Q</i> ₀ , %
0	100–100–110–130–135–140–150– 150–155–165	132,5	100
1	40–60–80–95–120	79	59,6
2	80–110–110–150–160	122	92
5	60–90–100–130–150–160–160–230	135	101,8
<i>C</i> , мас.%	Знос <i>W</i> при стиранні, мг	<i>W</i> ^{cp} , кгс	<i>W/W</i> ₀ , %
0	10–10–11	10,3	100
1	9–10–11	10	97
2	10–10–10	10	97
5	4–8–8	6,7	65

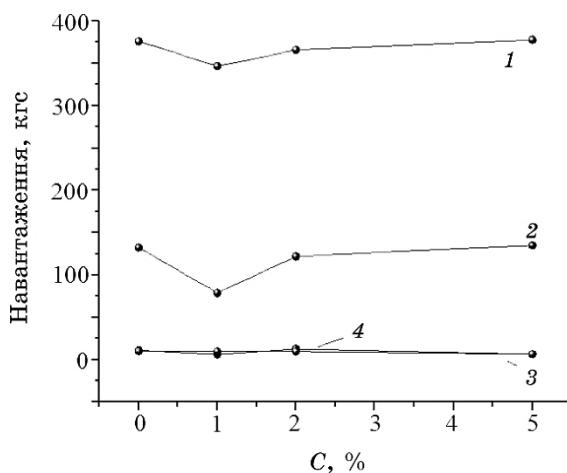


Рис. 4. Механічні властивості смоли, наповненої окисненим графеном: 1 — межа міцності на стиск; 2 — адгезія до сталі при відриві; 3 — знос *W* при стиранні; 4 — межа міцності на вигин.⁵

2.1.2. Ацетон та етилацетат у співвідношенні 1:1 є достатньо використовуваними в якості розчинників і рідин для зняття лаку та є агресивними до поліепоксидів. Як видно з рис. 6, ненаповнений композит в перші години дослідження дуже набухає. В 1-й

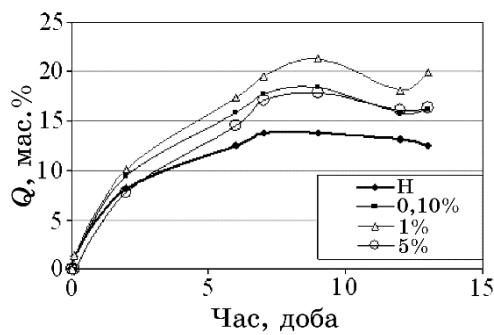


Рис. 5. Криві набухання (при 8–12°C) зразків з 0,1, 1 і 5 мас.% графеноксиду та без нього (зразок H).⁶

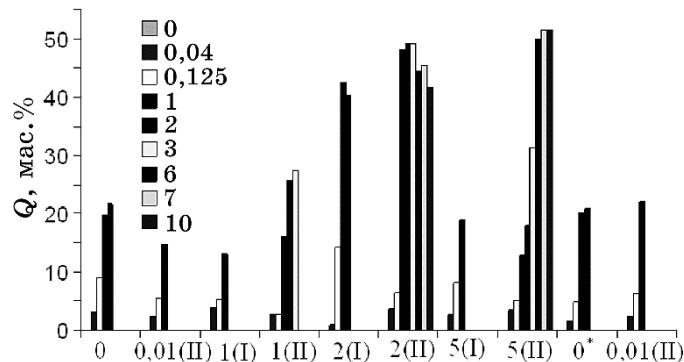


Рис. 6. Ступінь набухання в залежності від часу витримки (0,04–10 днів; див. легенду гістограми) у суміші ацетон:етилацетат композитів — ненаповнених (0%) та з окисненим графеном (0,01, 1, 2, 5 мас.%) витриманих (ГО') та свіжозмішаних (ГО'').⁷

день витримки з'являються візуальні ознаки розкладу (шерехатість, крайові відколи), ѹ епоксиполімер набухає на 20%, а на 2-й день, ще трохи набухнувши, повністю деструктує (саморозвалюється на кілька частин). Після висушування розчинник майже весь покидає полімер, однак деструкція є необоротньою.

Із введенням 0,01 мас.% окисленого графену (ГО) стійкість композиту помітно погіршується; наприклад, деструкція відбувається вже в 1 день. При додаванні 1 та 5 мас.% ГО ефект той самий, однак лише для композитів з тривалою витримкою перед отвердінням. Щодо композитів ГО'' (де ГО вводився прямо перед додаванням затверджувача), то їхня стійкість у суміші є значно вищою, ніж у ненаповненого. Стійкість їх зростає в ряду $0,01 < 1 < 2 < 5\%$ ГО. Так, для 0,01 мас.% час життя у розчиннику не перевищує 1 дня (менше за ненаповнений), для 1 мас.% вже

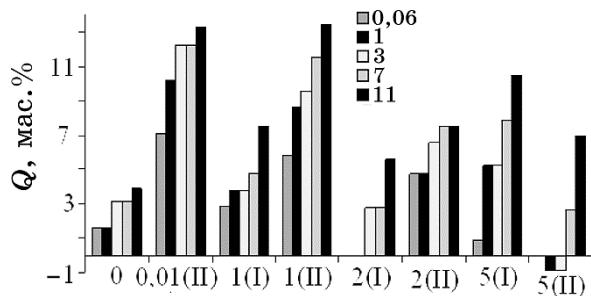


Рис. 7. Ступінь набухання в залежності від часу витримки (0,06–11 днів; див. легенду гістограми) у 25% HNO_3 композитів — ненаповнених (0%) та з окисненим графеном (0,01, 1, 2, 5 мас.%) витриманих (GO') та свіжозмішаних (GO'').⁸

перевищує, а для 2 та 5 мас.% сягає 10 днів (при цьому зразок з 5 мас.% виглядає менш пошкодженим, ніж з 2 мас.%). Ступені набухання для них сягають 50% і вище, що говорить про підвищеною структурну еластичність таких композитів.

Зразки композитів GO' епоксид– GO не показують таких результатів, хоча серед них виділяється порівняно стійкий з 2 мас.% GO (рис. 6). Це говорить про різне формування композитів в цих випадках. Композити GO'' , очевидно, формують структуру з розгорнутих нанопластиночок GO (оптимальний варіант для структури). Композити GO' , напевно, мають достатньо згорнуту з часом та «зваляну в стружку» структуру наночастинок GO , що не дає їм проявити себе у структуризації.

2.1.3. Такі припущення цікаво перевірити на стійкість у іншій агресивній рідині, наприклад 25% азотній кислоті. Тут немає швидких деструкцій, але характерним є поступове, за тиждень набухання на 3–10%. Композити GO' в цьому випадку, очевидно, мають бути трохи інертнішими за композити GO'' , оскільки закручено-згорнута структура GO в композитів GO' буде менш сприйнятливою за сланцеву структуру композитів GO'' .

Дійсно, як видно з рис. 7, набухання композитів GO'' виявилося більш активним, ніж композитів GO' ; при цьому в ряду $0,01 > 1 > 2 > 5\%$ «свіжуведеного» GO набухання понижується (тобто резистентність зростає). Щодо композитів GO' , закономірностей не проглядається, крім (як і в ацетон–етилацетаті) високої резистентності зразка з 2 мас.% GO (рис. 6). В цілому, введення GO не сприяє росту стійкості в кислоті.

ВИСНОВКИ

Вплив GO на фізико-механічні властивості, — міцність на стиск

(моделює об'ємні властивості компаунду), адгезію до сталі при відриві (модель адгезійних властивостей) та стійкість до стирання, — є незначним при 1–2 мас.% ГО. Щодо 5 мас.% ГО, то має місце, як правило, підсилення показників. Це говорить про появу певної оптимальної структури лише за порівнянно великих концентрацій ГО.

Введення ГО (за певних умов приготування композитів) може дати збільшення стійкості в агресивних розчинниках, що показано на прикладі ацетону–етилацетату. Щодо стійкості в кислоту середовищі (на прикладі азотної кислоти), то вплив ГО не є посилювальним.

В цілому, незначні добавки ГО уможливлюють одержувати високопристайні композити з прийнятними або поліпшеними показниками міцності та стійкості до рідин.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. С. Шумілин, *Наука и техника*, 5, № 120: 4 (2016).
2. B. M. Gorelov, A. M. Gorb, O. I. Polovina, A. B. Nadtochiy, D. L. Starokadomskiy, S. V. Shulga, and V. M. Ogenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 14, No. 4: 527 (2016).
3. B. Qi, S. R. Lu, X. E. Xiao et al., *Express Polymer Letters*, 8, No. 7: 467 (2014); <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.51>.
4. Li Chen, S. Chai, K. Liu et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, No. 8: 4398 (2012); <https://doi.org/10.1021/am3010576>.
5. D. W. Lee, V. L. De Los Santos, J. W. Seo et al., *J. Phys. Chem. B*, 114, Iss. 17: 5723 (2010); doi: 10.1021/jp1002275.
6. B. E. Мурадян, А. А. Арбузов, Е. А. Соколов и др., *Письма в ЖТФ*, 39, № 18: 1 (2013).
7. M. Reshetnyk, D. Starokadomsky, and A. Ishenko, *American Journal of Physics and Applications*, 11: 120 (2017).
8. S. V. Shulga, D. L. Starokadomsky, A. M. Levina et al., *Khim. Fiz. Tekhnol. Poverkhni*, 6, No. 3: 380 (2015).
9. D. L. Starokadomsky, *American Journal of Polymer Science*, 2, No. 5: 109 (2012); <https://doi.org/10.5923/j.apjs.20120205.05>.
10. Д. Л. Старокадомський, *Вісник Українського матеріалознавчого товариства*, 1: 75 (2015).
11. D. Starokadomsky and I. Telegeev, *American Journal of Polymer Science*, 3, No. 5: 90 (2013); <https://doi.org/10.5923/j.apjs.20130305.02>.
12. Д. Л. Старокадомський, *Украинский химический журнал*, 7–8: 89 (2010).
13. С. А. Неділько, П. П. Попель, *Загальна й неорганічна хімія. Задачі та вправи* (Київ: Либідь: 2001).

REFERENCES

1. S. Shumilin, *Nauka i Tekhnika*, 5, No. 120: 4 (2016) (in Russian).
2. B. M. Gorelov, A. M. Gorb, O. I. Polovina, A. B. Nadtochiy,

- D. L. Starokadomskiy, S. V. Shulga, and V. M. Ogenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **14**, No. 4: 527 (2016).
- 3. B. Qi, S. R. Lu, X. E. Xiao et al., *Express Polymer Letters*, **8**, No. 7: 467 (2014); <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.51>.
 - 4. Li Chen, S. Chai, K. Liu et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, No. 8: 4398 (2012); <https://doi.org/10.1021/am3010576>.
 - 5. D. W. Lee, V. L. De Los Santos, J. W. Seo et al., *J. Phys. Chem. B*, **114**, Iss. 17: 5723 (2010); doi: 10.1021/jp1002275.
 - 6. V. E. Muradyan, A. A. Arbuzov, E. A. Sokolov et al., *Pis'ma v Zhurn. Tekhn. Fiz.*, **39**, No. 18: 1 (2013) (in Russian).
 - 7. M. Reshetnyk, D. Starokadomsky, and A. Ishenko, *American Journal of Physics and Applications*, **11**: 120 (2017).
 - 8. S. V. Shulga, D. L. Starokadomsky, A. M. Levina et al., *Khim. Fiz. Tekhnol. Poverkhni*, **6**, No. 3: 380 (2015).
 - 9. D. L. Starokadomsky, *American Journal of Polymer Science*, **2**, No. 5: 109 (2012); <https://doi.org/10.5923/j.ajps.20120205.05>.
 - 10. D. L. Starokadomskiy, *Visnyk Ukrainskoho materialoznavchoho tovarystva*, **1**: 75 (2015) (in Russian).
 - 11. D. Starokadomsky and I. Telegeev, *American Journal of Polymer Science*, **3**, No. 5: 90 (2013); <https://doi.org/10.5923/j.ajps.20130305.02>.
 - 12. D. L. Starokadomskiy, *Ukrainskiy Khimicheskiy Zhurnal*, **7–8**: 89 (2010).
 - 13. S. A. Nedilko and P. P. Popel, *Zahalna i Neorhanichna Khimiya. Zadachi ta Vpravy* (Kyiv: Lybid': 2001) (in Ukrainian).

*O. O. Chuyko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
17, General Naumov, Str.,
UA-03164 Kyiv, Ukraine*

¹ Fig. 1. Structural formula of oxidized graphene.

² Fig. 2. Diagram of test for ultimate bending strength (*a*) and ultimate compression strength (*b*): 1—plate; 2—deformed plate; 3—sample after destruction.

³ Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the oxidized graphene particles (*a*); AFM image of oxidized graphene (*b*).

⁴ TABLE. Mechanical parameters of the resin.

⁵ Fig. 4. Mechanical properties of resin filled with oxidized graphene: 1—ultimate compression strength; 2—adhesion to steel at tearing-off; 3—wear *W* at detrition; 4—ultimate bending strength.

⁶ Fig. 5. Swelling curves (at 8–12°C) for samples with 0.1, 1 and 5 wt.% of graphene oxide and without it (sample H).

⁷ Fig. 6. The degree of swelling, depending on the curing time (0.04–10 days; see the legend of the histogram) in the mixture of acetone:ethyl acetate, for composites non-filled (0%), with oxidized graphene (0.01, 1, 2, 5 wt.%) (GO') and freshly mixed (GO").

⁸ Fig. 7. The degree of swelling, depending on the curing time (0.06–11 days; see the legend of the histogram) in 25% HNO₃, for composites non-filled (0%), with oxidized graphene (0.01, 1, 2, 5 wt.%) (GO') and freshly mixed (GO").

PACS numbers: 07.85.Nc, 79.60.Jv, 81.05.Zx, 82.75.Fq, 82.80.Pv, 87.64.-t, 87.85.Qr

Quantum Nature of Stability Mechanisms of Calcium Apatite Structure

L. I. Karbovska, V. L. Karbivskyy, N. A. Kurgan, A. O. Romansky,
O. Ya. Kuznetsova, and A. P. Soroka

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Boulevard,
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

The role of the nascent d -shell of calcium in the formation of the anomalous features of calcium apatite depending on the composition, synthesis conditions, changes in dimensionality and topology of key elements is investigated. A detailed analysis of the electronic structure of calcium apatite is performed with spectral and theoretical methods. The limitations of the application of quantum-mechanical calculations using the methods of the density functional theory to the description of the long-range component of the interaction of calcium with the surroundings are established. In turn, experimental data indicate that the stability of the structure of apatite is determined largely by the two-valley effective potential of calcium d -electrons. In various calcium compounds, atomic effects play a significant role in forming the shape of the L_α -spectra of calcium, and, as a result, the participation of d -states of calcium in bond formation is levelled by their significant localization, apparently, in the inner valley of the effective potential.

Досліджено роль d -оболонки Кальцію, що зароджується, у формуванні аномальних особливостей апатиту кальцію в залежності від складу, умов синтезу, змін вимірності та топології ключових елементів. Спектральними та теоретичними методами проведено детальну аналізу електронної будови апатитів кальцію та встановлено обмеженість застосування квантово-механічних розрахунків з використанням метод теорії функціоналу густини до опису далекосяжної складової взаємодії Кальцію з оточенням. У свою чергу, експериментальні дані вказують на те, що стійкість структури апатиту багато в чому визначається дводолинним ефективним потенціялом d -електронів Кальцію. У різних сполуках Кальцію у формуванні форми кривих L_α -спектрів Кальцію значну роль відіграють атомові ефекти, і, як наслідок, участь d -станів Кальцію в утворенні зв'язків нівелювано їх значною локалізацією, швидше за

все, у внутрішній долині ефективного потенціялу.

Исследована роль зарождающейся *d*-оболочки кальция в формировании аномальных особенностей апатита кальция в зависимости от состава, условий синтеза, изменений размерности и топологии ключевых элементов. Спектральными и теоретическими методами проведён детальный анализ электронного строения апатитов кальция и установлена ограниченность применения квантово-механических расчётов с использованием методов теории функционала плотности к описанию дальнодействующей составляющей взаимодействия кальция с окружением. В свою очередь, экспериментальные данные указывают на то, что устойчивость структуры апатита во многом определяется двухдолинным эффективным потенциалом *d*-электронов кальция. В различных соединениях кальция в формировании формы кривых L_{α} -спектров кальция значительную роль играют атомные эффекты, и, как следствие, участие *d*-состояний кальция в образовании связей нивелировано их значительной локализацией, по всей видимости, во внутренней долине эффективного потенциала.

Key words: quantum mechanisms, calcium *d*-shell, apatite, electronic structure.

Ключові слова: квантові механізми, *d*-оболонка кальцію, апатит, електронна структура.

Ключевые слова: квантовые механизмы, *d*-оболочка кальция, апатит, электронная структура.

(Received 15 April 2019)

1. INTRODUCTION

Life on Earth is inextricably connected with apatite structures. Their wide distribution in the bio- and lithosphere determines their direct influence on the processes of vital activity and various aspects of ecological, biological and technical applications. Minerals and synthetic compounds with apatite type structure form a large family: $A_{10}(TO_4)_6X_2$ ($A = \text{Ca, Sr, Ba, Pb, Na, Mn, Cd, Fe, K, Li, rare earth elements (REE)}$; $T = \text{P, Si, Ge, As, Cr, N, V, S}$; $X = \text{F, Cl, OH, O, Br, I, CO}_3$). Interest in these compounds is determined by several reasons. *First*, calcium-containing apatites are close in chemical composition to the inorganic component of bone. *Secondly*, the possibility of a wide range of iso- and heterovalent substitutions determines the use of apatites as luminescent materials and radioactive waste disposal matrices. The significance of materials based on apatites is noted today in many areas, including biology, medicine, electronics, surface science, etc.

The space agency NASA has adopted the *Advanced Life Support* program, within which comprehensive studies of apatite-like compounds are carried out in order to use them as a source of soil phosphorus and oxygen for long-term space missions and settlements on the Moon and Mars. Today, it is safe to conclude that, in modern materials science, a new direction has been formed—*apatite science*.

The expansion of practical applications of apatites is mainly due to the features of the atomic and electronic structure, in particular, the anomalous stability of the structure of calcium apatite in a wide range of non-stoichiometry (Ca/P varies from ≈ 1.34 to ≈ 1.72). Therefore, understanding the nature of the mechanisms for the stability of the structure of apatite and the fundamental principles of organization and management of the physicochemical properties of apatite-like structures based on calcium, according to the authors, is possible only if the role of the emerging *d*-shell of calcium in the compounds is described, depending on the composition, synthesis conditions, changes in the size and topology of key elements, as well as a detailed analysis of the electronic structure of calcium apatites.

The information accumulated in subsequent years in the scientific literature, as well as the personal experience of the authors [1], allows us to systematize and understand the anomalous features of the structure of apatite and various processes involving apatite in living tissue of organisms.

2. STRUCTURE OF APATITE

Crystallographic data of calcium apatites are given in many works, in particular [2–7]. For the most common calcium and phosphorus compounds with X ions on the axis c ($X = \text{OH}, \text{F}, \text{Cl}$), cell parameters are equal, respectively, $a = 9.4302(5)$, $9.3475(3)$, $9.5902(6)$ Å and $c = 6.8911(2)$, $6.8646(1)$, $6.7666(2)$ Å. There are two non-equivalent crystallographic sites for Ca, namely, $\text{Ca}_{(1)}$ (Ca in the column) at $z = 0$ and $1/2$ and $\text{Ca}_{(2)}$ (spiral axis of Ca) at $z = 1/4$ and $3/4$. Each $\text{Ca}_{(1)}$ ion is surrounded by 9 oxygen atoms from 6PO_4 groups— CaO_9 , and the $\text{Ca}_{(2)}$ ion by 7 oxygen atoms from 5PO_4 groups and 1 from OH group— CaO_7X . Consequently, the composition of apatite can also be expressed as $[\text{Ca}_{(1)}]_4[\text{Ca}_{(2)}]_6(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

The base of the structure of apatite consists of two types of Ca-polyhedra. Some of them, seven-vertex, are located according to the rule of the three-way screw along the axis 6_3 , moreover, the same three-way screw is formed by empty polyhedra separating them; others, nine-vertex, represent trigonal prisms with centred faces, the prisms merge with each other with their bases and form columns, in the centre of which are triple axis. Prism columns bind to

the seven-vertexes via common oxygen atoms from PO_4 tetrahedra. Hydroxyl ions are located on axis 6₃.

In these compounds, the anion interacts most strongly with the atoms $M_{(2)}$, which is determined by their position in the triangular fragment. In $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$, the F^- ion is located in the plane of the triangle, while large OH^- and Cl^- -anions are located above and below $M_{(2)}$ triangles.

Nonstoichiometry of composition. A unique characteristic of calcium hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, Ca-HAP) is the nonstoichiometry of its composition. The Ca/P ratio is used as the nonstoichiometric index. For calcium apatite, this parameter can vary over a wide range from 1.30 to 1.74. Most of the Ca-HAP powders synthesized by the ‘wet’ method are nonstoichiometric. Currently, to describe nonstoichiometry, formula $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1$, $n = 0-2.5$) is used, suggesting a Ca deficiency. In this case, it is assumed that the local negative charge is compensated by the introduction of H^+ ions, leading to the formation of H_2O molecules occupying the OH^- positions. There is reason to believe that, in addition to the Ca^{2+} , PO_4^{3-} and OH^- ions, in the ‘wet’ synthesis H_3O^+ , $\text{H}_4\text{O}_4^{4-}$ и HPO_4^{2-} ions also participate in phase formation, replacing respectively Ca^{2+} and PO_4^{3-} in the Ca-HAP crystal lattice.

In recent years, many works have been devoted to the preparation of Ca-HAP with different Ca/P ratios. Ca-HAP with a Ca/P molar ratio of 1.74, obtained by heating the precipitates to 1200°C, 1300°C, 1350°C, turned out to be, according to X-ray diffraction data, anhydrous monophase crystal structures. Crystal-chemical simulation showed that excess Ca^{2+} and O^{2-} or OH^- ions can be localized in the channels of the crystal structure.

The crystal structure of Ca-HAP remains stable over a wide range of deviations from stoichiometric composition (Ca:P = 1.66), and OH^- ions are stable even at relatively high temperatures (up to 1350°C). Consequently, the change in the physicochemical properties of nonstoichiometric samples is largely determined by the electronic structure.

Due to the anomalous parameter of nonstoichiometry, high radiation resistance of calcium apatite is observed. The accumulation of a large number of various types of defects during irradiation leads to the formation of polycrystals and, ultimately, to the nanostructuring of the sample. It is known that for almost the entire life in the native bone of mammals, calcium apatite is in a nanodispersed state with a specific surface area of about 550 m^2/g . Bone nanocrystals act as a matrix for the accumulation of metal ions that are not involved in metabolism and during the lifetime are converted into massive crystals.

The anomalous stability of the structure of calcium apatite to the number of defects and the wide limits of the nonstoichiometric pa-

rameter, according to the authors of the article, are due to the chemical nature of the atom of the element, namely, the emerging 3d-electron shell of calcium.

3. NASCENT *d*-SHELL OF CALCIUM IN COMPOUNDS

Calcium in the table of elements of the periodic law has number 20 and refers to alkaline-earth elements. In an atomic state, calcium has an electron configuration $[Ar] + 4s^2$. However, in the metallic state and in all compounds, calcium has a significant suboccupancy of *d*-states, which is detected by spectral methods. Therefore, part of the valence electron density is promoted to the *d*-band.

The lack of systematization of information about the phenomenon of the collapse of the wave functions of electrons in atoms is one of the reasons why it is still relatively little known and is not always taken into account when studying the X-ray spectra of atoms. Although this phenomenon occurs only in the case of certain elements, when the atom configuration contains an excited electron with $l \geq 2$ or for a relatively narrow interval of near-threshold energies, however, in these cases, it can lead to significant effects and affect various characteristics of atoms. It is known [8] that the collapse of an electron occurs in the case of an element that in the periodic table precedes an element that contains this electron in the normal configuration of an atom. Calcium, preceding scandium, in which the *d*-electron is in the normal configuration, is an element with a possible collapse of the *d*-electron in the crystal lattice.

For the *d*-electron of calcium (Fig. 1), there are two minima on

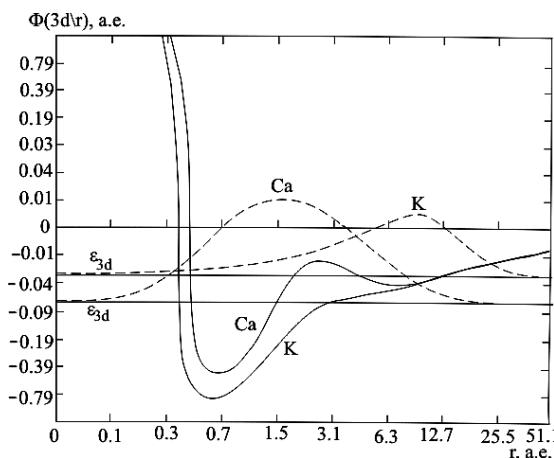


Fig. 1. Collapse of the 3d-electron wave function [8]. The solid line—the effective potential, the dashed line—the radial wave function.

the effective potential curve.

During the collapse of the d -electron, the overlap of the $3d$ -radial wave function with the $3p$ -electron function significantly increases. This leads to an increase in the electrostatic interaction between these shells. Consequently, the collapse of the d -electron in the $3p^53d$ isoelectronic series leads to an increase in the role of the electrostatic interaction in comparison with the spin-orbit interaction. In comparison with potassium, calcium has a significant drawdown of the position of the maximum of the radial wave function of the d -electron from ≈ 5.0 Å to ≈ 0.7 Å. Consequently, the presence of two valleys on the effective potential curve of $3d$ -electrons of calcium may have a consequence in the anomalous stability of the apatite structure to defects and explain the wide limits of the non-stoichiometric parameter.

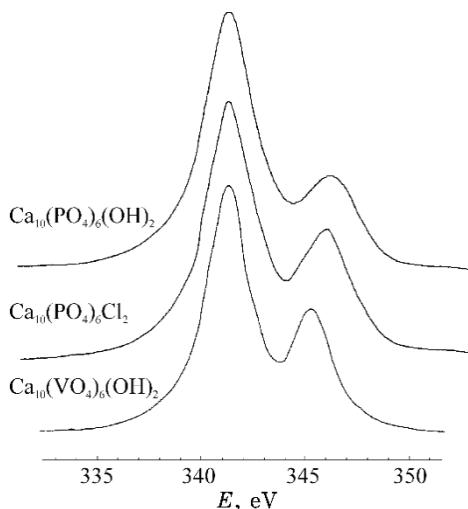
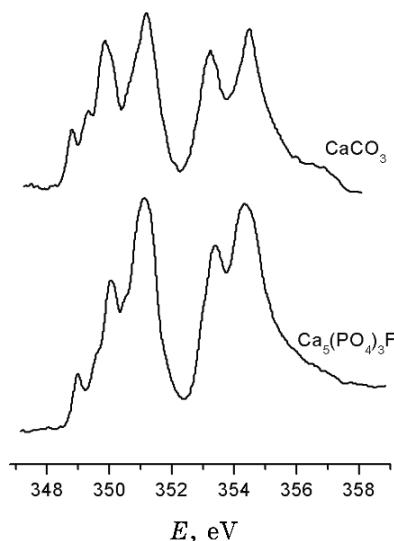
4. EXPERIMENTAL AND CALCULATED X-RAY EMISSION BANDS OF CALCIUM APATITES

For many decades, researchers have been trying to determine the nature of the behaviour of calcium d -electrons in various compounds. The core character of the d -shell of calcium was the object of research in a number of papers, in particular [8–9], and is explained by the balance between the centrifugal potential, the Coulomb and spin-orbit interactions in the vicinity of the atomic sphere of calcium. In the case of filling the $3d$ -shell of an electron, it can be either localized in the inner part of the atom, or located in the outer valley of the effective potential.

Atomic and solid effects in the absorption spectra of calcium for metallic calcium and simple compounds were considered in [10]. Analysis of the literature data and our results allows suggesting that the atomic effects in the studied substances play a significant role in the formation of the form of calcium L_α -spectra. This is confirmed by the spectra of the quantum yield of photoemission, which show a significant similarity of the spectra for completely different compounds—carbonate and fluoroapatite of calcium, as well as the spectra given in publications [11–21].

Comparison of the obtained L_α -spectra of calcium in compounds (Fig. 2) and $L_{2,3}$ -spectra of the quantum yield of photoemission (Fig. 3), which showed their little change, allows to suggest that the $3d$ -electron is localized in the inner valley of the effective potential.

In the works of V. V. Nemoshkalenko [22], it was conducted a comparative analysis of X-ray, optical and X-ray-electronic data with a theoretical calculation, which showed that the calculation in general terms correctly describes the energy structure of calcium fluoride.

**Fig. 2.** Ca L_{α} -bands in compounds.**Fig. 3.** Ca $L_{2,3}$ -spectra of the quantum yield of photoemission.

At the same time, studies of the spectrum of the quantum yield in the region of the L_{II} , L_{III} absorption edges of Ca in CaF_2 revealed the presence of narrow selective maxima, which are not explainable within the framework of theoretical calculations. These maxima are higher from the bottom of the conduction band for 5 and 3 eV, respectively. Their width at half-maximum intensity is 0.1–0.2 eV. Apparently, these maxima reflect transitions to vacant d -states lo-

calized near calcium atoms.

We obtained the X-ray emission bands calculated by the density functional theory (DFT). The analytical form of the X-ray emission bands was determined as the product of the corresponding partial densities of electron states that are involved in the transition from the valence band to the core level and the probability functions of the transition between levels. The last is determined by all zones that fall into a given energy interval and the wave function of the corresponding core level, which is also determined by calculation. For this purpose, a full-electron full potential LAPW + lo method and a generalized gradient approximation (Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation potential) were used within the framework of DFT.

When constructing theoretical X-ray emission bands of Ca atoms, one must take into account the presence of two non-equivalent positions of Ca atoms— $\text{Ca}_{(1)}$ and $\text{Ca}_{(2)}$. Figures 4, 5 show the calculated curves of K -bands of calcium of the first and second non-equivalent position and theoretical K -band of calcium in the compound $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ obtained by adding the first and second curves and experimental K -band calcium. There is a good agreement between the experiment and the calculation. The main differences

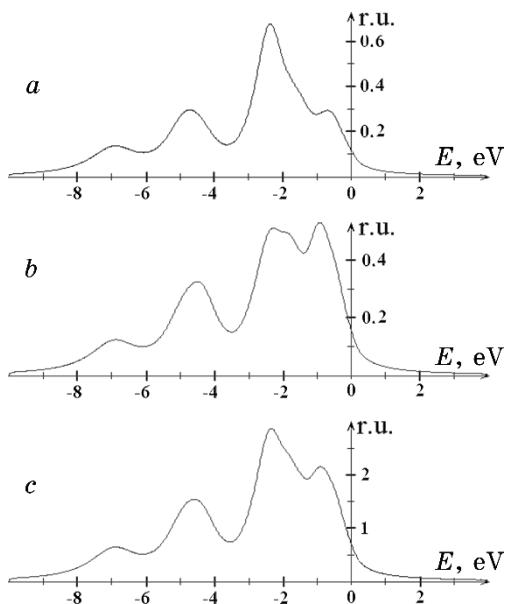


Fig. 4. The contributions of the first (a) and second (b) non-equivalent calcium atoms, and the theoretical K -band of calcium (c) in the compound $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

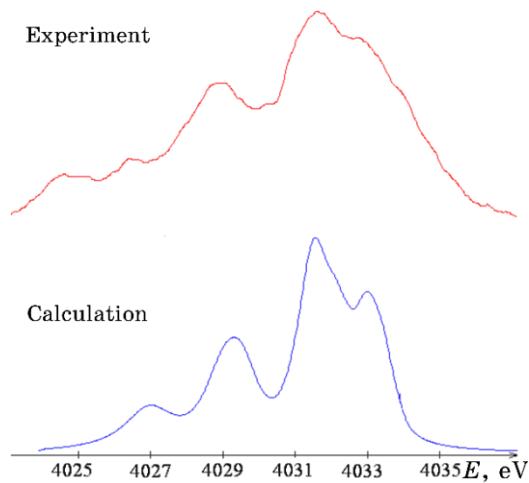


Fig. 5. Theoretical and experimental K -bands of calcium in the compound $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

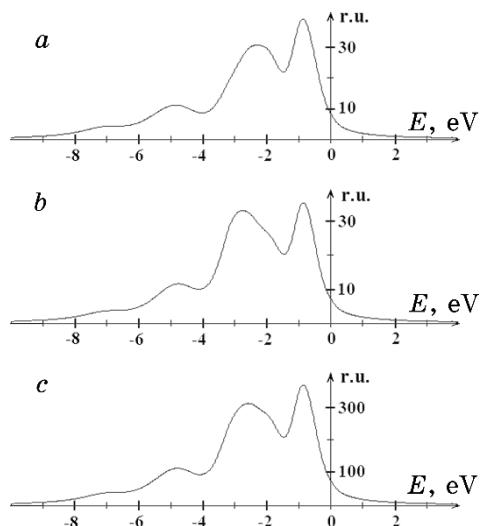


Fig. 6. Contributions of the first and second non-equivalent calcium atoms, and theoretical L_{II} -band of calcium in the compound $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$.

of the $4p$ -states of calcium atoms between the first and second non-equivalent positions of the metal are observed in the region of about 2 eV relative to the level of the upper occupied level—HOMO.

$L_{II,III}$ -bands of Ca were obtained by adding the L_{II} and L_{III} bands. The first is shifted relative to the second by the magnitude of the spin-orbit splitting of the energy level of Ca $2p$. Figure 6 shows the

theoretically calculated contribution of the first non-equivalent position of the Ca atom to the Ca L_{II} -band (Fig. 6, *a*), contribution of the second non-equivalent position of the Ca atom to the Ca L_{II} -band (Fig. 6, *b*) and calculated Ca L_{II} -spectrum of the compound $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (Fig. 6, *c*) obtained by averaging the analytical form of the first and second graphs, taking into account the number of Ca atoms corresponding to a given non-equivalent position.

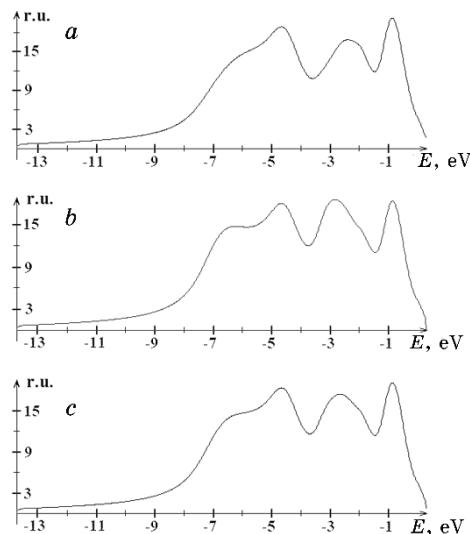


Fig. 7. Contributions of the first and second non-equivalent positions of the calcium atom, and the theoretical $L_{II,III}$ -band of calcium in the compound $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$.

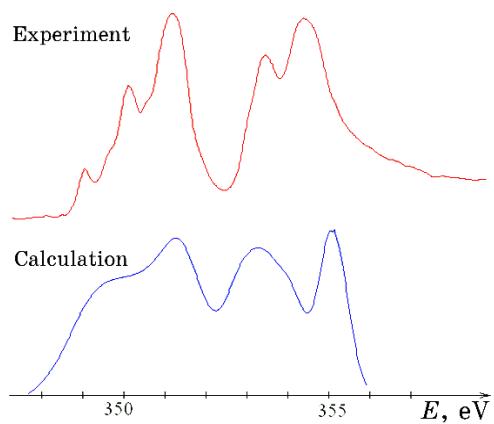


Fig. 8. Theoretical and experimental $L_{II,III}$ -bands of calcium in the compound $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$.

The theoretically calculated difference in the energy of $\text{Ca}_{(1)}2p_{3/2}$ and $\text{Ca}_{(1)}2p_{1/2}$ levels is 3.69 eV and is within 0.1 eV deviations from the experiment [2]. This value is the same for the first and second non-equivalent positions of the calcium atom. By default, in the WIEN code, the intensity ratio of the L_{II} and L_{III} bands is 2.0, since the number of $2p_{3/2}$ -electrons is twice the number of electrons of Ca $2p_{1/2}$. However, in order to maximize the agreement between the theoretical and experimental forms of the $L_{II,III}$ -curves of calcium, a factor of 1.44 was used.

Figure 7 shows the theoretically calculated contribution of the first non-equivalent position of the Ca atom to the Ca $L_{II,III}$ -band (Fig. 7, a), contribution of the second non-equivalent position of the Ca atom to the Ca $L_{II,III}$ -band (Fig. 7, b) and theoretically calculated Ca $L_{II,III}$ -spectrum of the compound $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (Fig. 7, c).

Figure 8 presents a comparison of the theoretical and experimental $L_{II,III}$ -bands of calcium in the compound $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. The main differences in the shape of these curves are observed in the energy range from 349.0 to 352.0 eV.

The calculated and experimental X-ray K_β -spectra of phosphorus in the compound $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ are shown in Fig. 9.

The curves of the K_β -bands consist of two peaks—the main maximum and the long-wave feature. The calculation significantly underestimates the distance between them and therefore the long-wave feature on the calculated curves is poorly pronounced. This is due to the fact that the phosphorus atom is coordinated by 4 oxygen atoms with very short bonds ($\geq 1.51 \text{ \AA}$). In this regard, the radius of the MT sphere for the phosphorus atom should be chosen rather small—about 0.76 Å. However, the electron density of the phosphorus atom, especially the valence p -density, which participates in the formation of the K_β -band of phosphorus, goes beyond the limits of

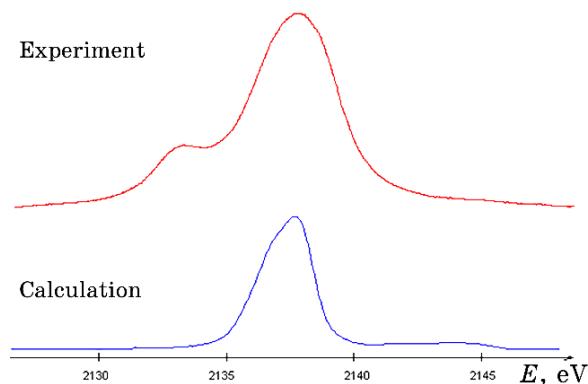


Fig. 9. K_β -bands of phosphorus in the compound $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

the geometric PO_4 -tetrahedron. Therefore, the small radius of the MT-sphere for the phosphorus atom, when calculating the X-ray emission bands, does not allow a detailed description of the valence band of phosphorus. The presence of the long-wavelength feature in the experimental K_β -bands of phosphorus determines the long-range interaction of the phosphate ion with the environment, in particular, with various types of calcium cations. This fact significantly affects the stability of the crystal lattice of calcium apatite.

Figure 10 shows the theoretical and calculated X-ray emission K_α -bands of fluorine in the compound $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. As in other theoretically calculated X-ray emission bands, in this case, the calculation underestimates the distance between the peaks on the curve of the K_α -band of fluorine. This fact indicates a significant underestimation of the fluorine–calcium interaction in such calculation.

The presence of a short-wave feature on the experimental spectrum of the K_α -band of fluorine, which corresponds in a single energy scale to the maximum of the $3d$ -states of calcium in the metal, indicates a significant interaction of fluorine with calcium.

When constructing the theoretical X-ray emission bands of the oxygen atom of the $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ compound, it is necessary to take into account the contribution of three non-equivalent PO_4 -tetrahedron O atoms. According to the results of the calculations, the first non-equivalent oxygen atom has the lowest energy O 1s.

The positions of the core O 1s levels on the energy scale for the second and third non-equivalent positions of the oxygen atom are closer to the vacuum level in comparison with the first non-

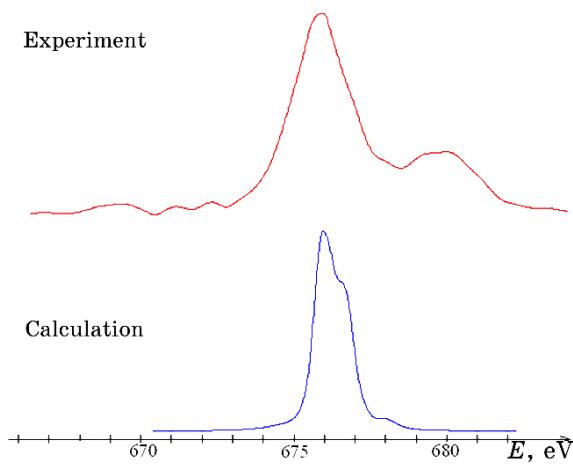


Fig. 10. Experimental and theoretical K_α -bands of fluorine in the compound $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$.

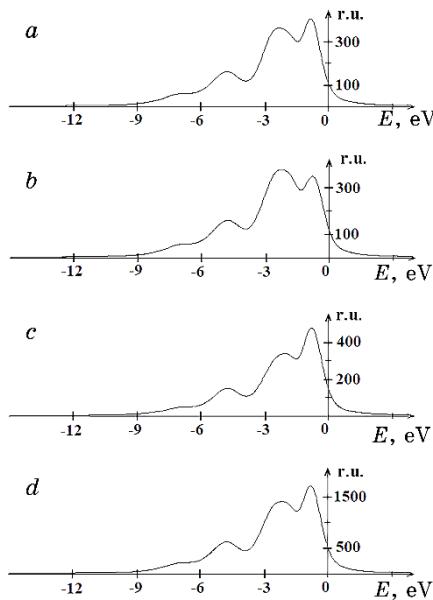


Fig. 11. Contributions from three non-equivalent oxygen atoms and theoretical K_{α} -band of oxygen in the compound $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$.

equivalent position, but this difference is small, within 0.2 eV. Contributions from three non-equivalent oxygen atoms with allowance for the above-mentioned shifts (*a*, *b*, and *c*), as well as the resulting calculated K_{α} -band of oxygen in the compound $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (*d*) are presented in Fig. 11.

Figure 12 compares the theoretical and experimental K_{α} -band of oxygen in the compound $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. There is a characteristic underestimation of the distance between the peaks, especially in the region of 520.0 eV. In general, as can be seen from the figures, there is a satisfactory agreement between the experimental oxygen spectra and the theoretically calculated ones. There is only one short-wave feature in the experimental spectrum, which is not reflected by a theoretical approach. In a single energy scale, this feature corresponds to the position of the main maximum of the K -band of calcium and reflects, respectively, $2p-3d$, $4p$ interaction of oxygen with calcium. As in the case of fluorine, the small radius of the MT sphere does not allow to describe fully the long-range component of the interaction of oxygen with calcium.

The presence of short-wave components in the spectra of oxygen and fluorine may indirectly indicate an important feature of the long-range interaction of calcium with the surrounding atoms.

A similar procedure of averaging over the contributions to the

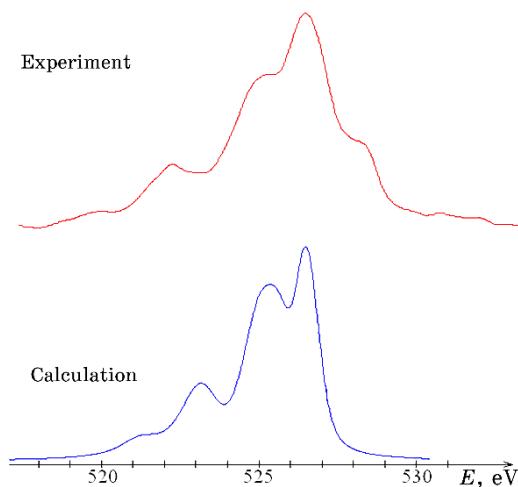


Fig. 12. Experimental and theoretical K_{α} -bands of oxygen in the compound $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$.

K_{α} -bands of oxygen was carried out for the compound $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Here, in addition to the contribution from three non-equivalent oxygen atoms of PO_4 -tetrahedra, oxygens of OH-groups also contribute. The electron density of valence electrons on any of the three non-equivalent oxygen atoms of the PO_4 -tetrahedron is lower than that of the oxygen atom of the OH-group. The contributions from the second and third non-equivalent oxygen atom are shifted by 0.1 and 0.2 eV, respectively, and these results (*a*, *b*, *c*, and *d*) are presented in Fig. 13. The resulting theoretically calculated K_{α} -band of the oxygen of the compound $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ is shown in Fig. 13, *e*.

The experimental and theoretical K_{α} -band of the oxygen of the compound $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ is shown in Fig. 14. A comparison of the K_{α} -bands of oxygen for fluor- and hydroxyapatite (Figs. 11–14) shows a significant similarity of the curves describing the electronic states of the oxygen of both compounds. Given the fact that oxygen in the structure of apatite is about $\approx 50\%$ of atoms and, therefore, determines the general patterns of formation of the valence band, we can say with certainty that this is in some sense an oxygen matrix [1].

5. QUANTUM-MECHANICAL CALCULATIONS OF THE ATOMIC STRUCTURE OF APATITES $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6X_2$, WHERE $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$

To analyse the atomic structure of calcium apatites, we applied the

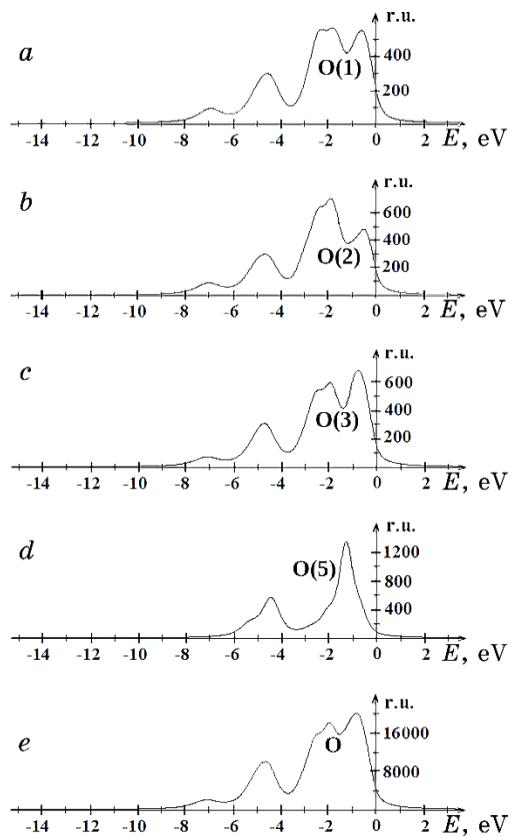


Fig. 13. Contributions from four non-equivalent oxygen atoms of the PO_4 -tetrahedra and OH-groups, and the theoretical K_{α} -band of oxygen in the compound $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

full potential LAPW + lo method within the framework of the generalized gradient approximation using the exchange–correlation potential in the form of the Perdew–Burke–Ernzerhof approximation. The results show that, for all calcium apatites studied by us, the lengths of P–O bonds on the length scale are arranged in the same order, namely, the length $\text{P–O}_{(1)} < \text{length P–O}_{(3)} < \text{length P–O}_{(2)}$ (Table). Such a general tendency for the bond lengths of all calcium apatites studied by us indicates that the replacement of anions on the sixth-order axes does not significantly change the spatial orientation of PO_4 -tetrahedra.

When replacing anions located on the sixth order axes, for the surroundings of the calcium atom, we obtained the following pattern consisting in that the length of the $\text{Ca}_{(1)}-\text{O}_{(1)}$ increase in a series of compounds $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$,

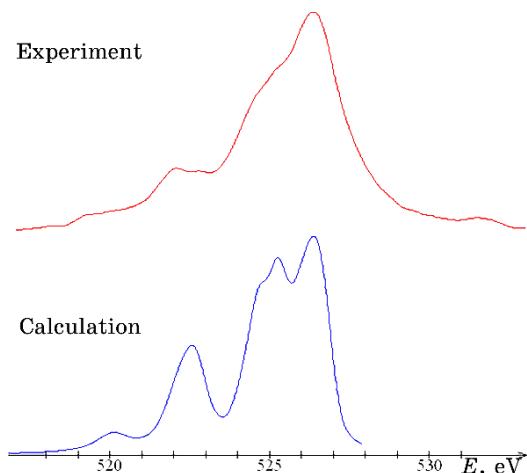


Fig. 14. Experimental and theoretical K_{α} -bands of oxygen in the compound $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

and the reverse pattern was recorded for $\text{Ca}_{(1)}-\text{O}_{(2)}$ bonds.

The following factors affect the change in $\text{Ca}_{(2)}-\text{O}$ bond lengths, when replacing all anions located on axes of the sixth order.

Firstly, the calcium atoms of the second non-equivalent position are coordinated by various X anions. Therefore, an increase in the electronegativity of anions located on the sixth-order axes leads to an increase in the outflow of electron charge from anions X to the calcium atoms of the second non-equivalent position, which should lead to a decrease in the electron charge outflow from $\text{Ca}_{(2)}$ atoms to the nearest oxygen atoms. The last fact should lead to an increase in the lengths of $\text{Ca}_{(2)}-\text{O}$ bonds.

Secondly, an increase in electronegativity of anions located on sixth-order axes is accompanied by a decrease in the volume of the unit cell and, consequently, a decrease in all bond lengths, including $\text{Ca}_{(2)}-\text{O}$ lengths. As we can see, the above two factors compete with each other; therefore, the length of the bond will be determined by which of the factors will be dominant. For short $\text{Ca}_{(2)}-\text{O}$ bond lengths, namely, $\text{Ca}_{(2)}-\text{O}_{(3)}$ and $\text{Ca}_{(2)}-\text{O}_{(2)}$ bonds, the first factor is dominant. Therefore, there is a tendency to decrease $\text{Ca}_{(2)}-\text{O}_{(3)}$ and $\text{Ca}_{(2)}-\text{O}_{(2)}$ bond lengths as the electronegativity of anions located on the sixth-order axes decreases. At the same time, for longer $\text{Ca}_{(2)}-\text{O}_{(3)}$ and $\text{Ca}_{(2)}-\text{O}_{(1)}$ bonds, the second factor is dominant. Moreover, an increase in the $\text{Ca}_{(2)}-\text{O}_{(1)}$ bond length with a decrease in the electronegativity of anions located on the sixth-order axes turns out to be significant. Thus, for example, the replacement of all fluorine atoms with chlorine atoms in the structure of calcium fluoroapatite

TABLE. The bond lengths of apatites of the $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6X_2$ form, where $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$, obtained because of the relaxation of atomic positions inside the unit cells with fixed experimental lattice parameters.

Compound Bond	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
P–O ₍₁₎ , Å	1.551	1.549	1.557
P–O ₍₂₎ , Å	1.562	1.564	1.565
P–O ₍₃₎ , Å	1.554	1.552	1.561
O ₍₁₎ –O ₍₂₎ , Å	2.568	2.560	2.582
O ₍₁₎ –O ₍₃₎ , Å	2.563	2.586	2.571
O ₍₂₎ –O ₍₃₎ , Å	2.519	2.482	2.519
O ₍₃₎ –O ₍₃₎ , Å	2.502	2.522	2.527
Ca ₍₁₎ –O ₍₁₎ , Å	2.394	2.410	2.405
Ca ₍₁₎ –O ₍₂₎ , Å	2.448	2.396	2.450
Ca ₍₁₎ –O ₍₃₎ , Å	2.806	2.771	3.938
Ca ₍₂₎ –O ₍₃₎ , Å	2.341	2.306	2.822
Ca ₍₂₎ –O ₍₂₎ , Å	2.356	2.250	2.422
Ca ₍₂₎ –O _{(3)b} , Å	2.471	2.511	2.454
Ca ₍₂₎ –O ₍₁₎ , Å	2.722	2.984	2.388
Ca ₍₂₎ –X, Å	2.306	2.589	2.633
O ₍₁₎ –O _{(1)c} , Å	2.891	3.029	2.897
O ₍₁₎ –O _{(3)c} , Å	2.944	3.002	2.953
O ₍₂₎ –O _{(3)c} , Å	2.932	2.915	2.931
O ₍₂₎ –O _{(2)c} , Å	3.049	2.884	2.978
O ₍₃₎ –O _{(3)c} , Å	3.076	3.178	3.039
Ca ₍₂₎ –P, Å	3.096	3.065	3.025

is accompanied by an increase in the Ca₍₂₎–O₍₁₎ bond length by 0.26 Å.

For Ca₍₂₎–X bond lengths, the following trend is recorded. The distance Ca₍₂₎–X decreases with increasing electronegativity of anions located on the sixth-order axes. The O–O_(neighbouring tetrahedron) lengths determine the interaction of tetrahedra with each other. There are only five such links: O₍₁₎–O_{(1)c}, O₍₁₎–O_{(3)c}, O₍₂₎–O_{(3)c}, O₍₂₎–O_{(2)c} and O₍₃₎–O_{(3)c}. Different apatites of the $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6X_2$ series, where $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$, are characterized by a different arrangement on the length scale of the above bonds.

Born effective charges of phosphorus atoms increase in a series of compounds $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$. The tensors of the effective Born charges of oxygen atoms have a significant deviation from isotropy. The effective charge of oxygen atoms ranged from -2.7 to -1.3 electron charge for different directions of motion. For apatites of the $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6X_2$ form, where $X = \text{F}, \text{OH}, \text{Cl}$,

the $O_{(1)xx}$ component turned out to be larger than $O_{(1)zz}$, and the difference ranged from 0.65 to 0.85 electron charge, *i.e.* changed insignificantly during the transition from one type of apatite to another. A similar situation was observed for $O_{(2)}$ atoms, *i.e.* $O_{(2)xx}$ turned out to be larger than $O_{(2)zz}$, and the difference also changed insignificantly during the transition from one type of apatite to another.

For the third non-equivalent oxygen atom, the opposite picture was established. The components $O_{(3)xx}$ turned out to be significantly less than $O_{(3)zz}$, for apatites of the $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ form, where $\text{X} = \text{F}, \text{OH}, \text{Cl}$. The tensors of the effective Born charges of the X atoms located on the c axes have significant deviations from isotropy.

The elastic constants of the compounds under study were obtained. The phosphorus–oxygen interaction is very strong, because the longitudinal component of force tensor varies in the range of large values from 0.506 to 0.423 $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$. The transverse components for these interactions are significantly smaller than the longitudinal components (five times), which means the directionality of the force interaction along the P–O bond. The off-diagonal components of the force tensor are very small compared to the diagonal components, which also indicates the covalence of the phosphorus–oxygen bond.

For the compound $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, when fluorine is replaced by chlorine or a hydroxyl group, the interaction of phosphorus with the nearest oxygen environment changes only slightly. Thus, there is a tendency to decrease the longitudinal component of force tensor of interatomic interaction while decreasing electronegativity of anion X, which is more pronounced for the first and second non-equivalent oxygen atoms. It would seem that phosphorus is surrounded by oxygen atoms on all sides that makes it difficult to interact with calcium atoms. However, phosphorus–calcium interaction was quite strong. Thus, the longitudinal component changed from 0.064 to 0.058 $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$, wherein decreased with decreasing electronegativity of the anion located on the c axis. The transverse components of this force tensor were also significantly smaller than the longitudinal components that indicates the covalent phosphorus–calcium bond type and the direction of interaction along the bond line. It is interesting that the oxygen atom of the neighbouring tetrahedron is slightly farther from the phosphorus atom than the calcium atom (only 0.1–0.2 Å), but the force constants for the bond phosphorus–oxygen (neighbouring tetrahedron) are substantially less than the corresponding force constants for the bond $\text{P}-\text{Ca}_{(2)}$. Thus, the interaction of phosphorus–oxygen (neighbouring tetrahedron) is weak. Consequently, these facts confirm the existence of a long-range interaction of calcium with surrounding atoms due to the presence of a two-valley effective 3d-electrons potential

with a localization of the second valley of about 3.0 Å.

Oxygen atoms constitute the atomic environment of the $\text{Ca}_{(1)}$ atom, and for calcium fluor- and hydroxoapatite, the nearest to the first non-equivalent position of the calcium atom is the $\text{O}_{(1)}$ atom, while for calcium chloroapatite, the $\text{O}_{(2)}$ atom is the closest. A change in the oxygen environment for calcium chlorapatite in comparison with fluor- and hydroxy-analogs leads to a significant change in the nature of the oxygen–calcium bonds. The longitudinal force constants of these bonds for calcium fluor- and hydroxyapatites were small and amounted to -0.022 and $0.016 \text{ kN}\cdot\text{m}^{-1}$, respectively. At the same time, the transverse components of force tensor turned out to be not much less and equal to -0.012 and $-0.012 \text{ kN}\cdot\text{m}^{-1}$. Thus, for calcium fluor- and hydroxyapatites, the $\text{Ca}_{(1)}-\text{O}_{(1)}$ interaction is weak, and the connection is not clearly pronounced as directional, *i.e.* ionic one.

The interaction of the calcium atom of the second non-equivalent position with the anion located on the *c* axis increases in the series of compounds $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$. In addition, for the calcium fluor- and hydroxyapatite, the transverse component of the force constants is three times smaller than the longitudinal, *i.e.* the bond is partially ionic and partially covalent. When anion on the *c* axis is replaced by chlorine, the transverse component decreases sharply and the longitudinal component increases that means an increase in the covalent component of the $\text{Ca}_{(2)}-\text{X}$ bond.

6. CONCLUSIONS

The theoretically calculated X-ray emission bands of the $\text{O } K_{\alpha}$ - and $\text{Ca } K_{\beta}$ -bands in the calcium apatite were in good agreement with the experimental spectra. For the $L_{II,III}$ -bands of calcium in the $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ compound, the agreement between the theoretical and experimental curves was a bit worse, which indicates the need to take into account relativistic corrections that make it possible to calculate the difference in the shape of the L_{II} and L_{III} bands. Some discrepancy between the theoretical and experimental forms of the $\text{P } K_{\beta}$ bands in $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ is caused by the small radius of the MT-sphere of phosphorus and, as a result, not taking into account the electron density of phosphorus, which is outside the sphere. The difference in the forms of the curves between the theoretical and experimental $\text{F } K_{\beta}$ bands in the compound $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ is due to a significant underestimation by the calculation of the covalent component of the $\text{Ca}-\text{F}$ bond.

The presence of an ordered structure of oxygen tetrahedra in apatite is a canonically decisive parameter in the formation of the

form and the main features of the curve of the total density of electronic states of calcium apatites.

In various calcium compounds, atomic effects play a significant role in shaping the shape of the L_{α} -spectra of calcium and, as a result, the participation of d -states of calcium in bond formation is levelled by their significant localization, apparently, in the inner valley of effective potential.

Due to the peculiarities of the electronic structure of calcium and a limited choice of MT-spheres, quantum-mechanical calculations using the density functional theory methods cannot fully describe the long-range component of calcium interaction with the surroundings, however, the presence of a number of experimental data indicate that the stability of the apatite structure is largely determined by the two-valley effective potential of calcium d -electrons.

ACKNOWLEDGMENT

The work was carried out within the framework of the target program of scientific research of the Department of Physics and Astronomy of the National Academy of Sciences of Ukraine ‘Study of fundamental physical and astronomical processes and prospects for their practical application’ KPKBK 6541230-1A.

REFERENCES

1. V. L. Karbovskiy and A. P. Shpak, *Apatity i Apatitopodobnyye Soyedineniya. Elektronnoye Stroenie i Svoistva* (Kyiv: Naukova Dumka: 2010) (in Russian).
2. A. P. Shpak, V. L. Karbovskiy, and V. V. Trachevskyy, *Apatite* (Kyiv: Akademperiodika: 2002) (in Russian).
3. T. Kanazawa, *Neorganicheskie Fosfatnyye Materialy* (Kyiv: Naukova Dumka: 1998) (in Russian).
4. K. Sato, Y. Suetsugu, J. Tanaka, S. Ina, and H. Monma, *J. Col. Int. Sci.*, **224**, No. 1: 23 (2000); <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6623>.
5. J. Y. Kim, R. R. Fenton, B. A. Hunter, and B. J. Kennedy, *Aust. J. Chem.*, **53**, No. 8: 679 (2000); <https://doi.org/10.1071/CH00060>.
6. P. A. Henning, M. Moustakimov, and S. Lidin, *J. Solid State Chem.*, **150**, No. 1: 154 (2000); doi: [10.1006/jssc.1999.8571](https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8571).
7. V. S. Sobolev, *Fizika Apatita* (Novosibirsk: Nauka: 1975) (in Russian).
8. R. Y. Karazyia, *Uspekhi Fiz. Nauk*, **135**, No. 1: 79 (1981) (in Russian).
9. B. B. Kadomtsev and M. B. Kadomtsev, *Uspekhi Fiz. Nauk*, **166**, No. 6: 651 (1996) (in Russian).
10. R. E. Ruus, A. A. Maiste, and Yu. A. Maksymov, *Yzv. AN SSSR*, **46**, No. 4: 789 (1982) (in Russian).
11. F.-Ch. Kühl, M. Müller, M. Schellhorn, K. Mann, S. Wieneke, and K. Eusterhues, *J. Vac. Sci. Technol., A* **34**: 041302 (2016); doi: [10.1116/1.4950599](https://doi.org/10.1116/1.4950599).

12. J. Y. Peter Ko, X.-T. Zhou, F. Heigl, T. Regier, R. Blyth, and T.-K. Sham, *AIP Conf. Proceed.*, **882**: 538 (2007); <https://doi.org/10.1063/1.2644585>.
13. J. Cosmidis, K. Benzerara, N. Nassif, T. Tyliszczak, and F. Bourdelle, *Acta Biomaterialia*, **12**, No. 15: 260 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.10.003>.
14. M. E. Fleet and X. Liu, *Amer. Mineral.*, **94**, Nos. 8–9: 1235 (2009); doi: 10.2138/am.2009.3228.
15. S. K. Lee, P. J. Eng, and Ho Mao, *Rev. Mineral. Geochem.*, **78**, No. 1: 139 (2014); <https://doi.org/10.2138/rmg.2014.78.4>.
16. R. A. Metzler and P. Rez, *J. Phys. Chem. B*, **118**, No. 24: 6758 (2014); doi: 10.1021/jp503565e.
17. P. S. Miedema, H. Ikeno, and F. M. de Groot, *J. Phys. Condens. Matter.*, **23**, No. 14: 145501 (2011); doi: 10.1088/0953-8984/23/14/145501.
18. S. J. Naftel, T. K. Sham, Y. M. Yiu, and B. W. Yates, *J. Synchrotron Rad.*, No. 8: 255 (2001); <https://doi.org/10.1107/S0909049500019555>.
19. D. L. Proffit, T. T. Fister, S. Kim, B. Pan, Ch. Liao, and J. T. Vaugheya, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, No. 13: A2508 (2016); doi: 10.1149/2.0121613jes.
20. G. Geng, R. J. Myers, A. D. Kilcoyne, J. Ha, and P. J. M. Monteiro, *Am. Min.*, **102**: 900 (2017); doi 10.2138/am-2017-5670.
21. J. Vinson and J. J. Rehr, *Phys. Rev. B*, **86**: 195135 (2012); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.195135>.
22. V. V. Nemoshkalenko, *Vybrani Pratsi* (Kyiv: Akademperiodyka: 2003), vol. 1: 89 (in Russian).
23. P. Wu, Y. Z. Zeng, and C. M. Wang, *Biomaterials*, **25**: 1123 (2004); [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00617-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00617-3).

PACS numbers: 61.46.Hk, 61.72.J-, 61.72.S-, 68.37.Hk, 78.30.Hv, 81.07.Bc, 82.75.-z

Studying Solid Solutions of Substitution of Pb with Sm in Lead-Sodium Apatite Structure

Mohammed A. B. Abdul Jabar

*College of Science, Al-Karkh University of Science,
Al-Karkh Side, Haifa St. Hamada Palace,
10001 Baghdad, Iraq*

The substitution of lead with samarium in the $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Na}_2\text{Sm}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{x/2}$ solid solutions corresponding to the scheme $2\text{Pb}^{2+} + \square \rightarrow 2\text{Sm}^{3+} + \text{O}^{2-}$ is examined by X-ray diffractometer, IR-spectroscopy and scanning electron microscopy. The compositions with $x = 0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8$, and 2.0 are studied. All samples are synthesized by ceramic methods. The cycle of operations is carried out until a constant phase composition is accomplished. The total calcination time at a temperature of 850°C is 60 hours. Rietveld method displays that samarium ion (Sm^{3+}) is located in positions of the $\text{Pb}(2)$ type, and the distance in a polyhedron of $\text{Pb}(2)$, which has the structure of apatite, is decreased.

Заміщення Pb на Sm у твердих розчинах $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Na}_2\text{Sm}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{x/2}$, відповідно схемі $2\text{Pb}^{2+} + \square \rightarrow 2\text{Sm}^{3+} + \text{O}^{2-}$, досліджується за допомогою рентгено-вського дифрактометра, ІЧ-спектроскопії та сканувальної електронної мікроскопії. Вивчено композиції з $x = 0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0$. Всі зразки було синтезовано керамічними методами. Цикл операцій виконується до тих пір, поки не буде досягнутий постійний фазовий склад. Загальний час прожарювання за температури у 850°C становить 60 годин. Рітвельдова метода показує, що іон Самарію (Sm^{3+}) знаходиться в положеннях типу $\text{Pb}(2)$, а віддаль у багатограннику $\text{Pb}(2)$, що має структуру апатиту, зменшується.

Замещение свинца самарием в твёрдых растворах $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Na}_2\text{Sm}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{x/2}$, соответствующее схеме $2\text{Pb}^{2+} + \square \rightarrow 2\text{Sm}^{3+} + \text{O}^{2-}$, исследуется с помощью рентгеновского дифрактометра, ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Изучены композиции с $x = 0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0$. Все образцы синтезированы керамическими методами. Цикл операций выполняется до тех пор, пока не будет достигнут постоянный фазовый состав. Общее время прокаливания при температуре 850°C составляет 60 часов. Метод Ритвельда показывает, что ион самария (Sm^{3+}) находится в положениях типа

Pb(2), а расстояние в многограннике Pb(2), имеющем структуру апатита, уменьшается.

Key words: lead, apatite, samarium, substitutional solid solution.

Ключові слова: Свинець, апатит, Самарій, твердий розчин заміщення.

Ключевые слова: свинец, апатит, самарий, твердый раствор замещения.

(Received 13 December 2018)

1. INTRODUCTION

Compounds with apatite structure have the composition $M_{10}(EO_4)_6(Z)_2$, where M is a cation with single, double, and trivalent charges (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Eu^{3+} , La^{3+} , lanthanide ions, and so on), E is a cation with four, five, and hexavalent charges, which look like Si^{4+} , P^{5+} , V^{5+} , As^{5+} , S^{6+} , Cr^{6+} , etc.), Z is an anion of OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O^{2-} or vacancies. Apatite structure is described by the occurrence of two structurally non-equivalent positions in the cation sublattice predictably designated as $M(1)$ and $M(2)$. Position (1) has an environment of nine oxygen atoms (each of which is a part of the tetrahedra PO_4), forming a coordination polyhedron nine-vertex. The coordination environment of the $M(2)$ position is the six oxygen atoms of the PO_4 tetrahedra and F^- (Cl^- , OH^- , O^{2-} , and so on) ions that form the coordination polyhedron seven-vertex. Equilateral triangles $M(2)$ in the structure of apatite form a channel, in which F^- (Cl^- , OH^- , O^{2-} , and others) ions are located [1].

Lately, the attention of researchers in the compounds with such a structure has not weakened, at least, for two reasons. First, they have a complex of practically important properties and can be used, for example, as solid stable forms for the application of radioactive waste, sorbents [2, 3], solid electrolytes [4], catalysts [5], luminescent substances, laser materials [6], and in many other cases. Secondly, they have a wide range of isomorphous substitutions, which allow them to regulate their properties by introducing isomorphic components. In particular, luminescent and laser materials are obtained by partially replacing ions of divalent elements in the structure of apatite with rare-earth ions and other elements [7–8].

Therefore, the study of heterovalent substitutions according to the $M^{2+} + Z^- \rightarrow Ln^{3+} + O^{2-}$ scheme in $M_{(10-x)}Ln_x(EO_4)_6Z_{(2-x)}O_x$ systems, where M^{2+} ions of divalent elements and Ln^{3+} ions of rare-earth elements, is topical. Thus, substitutions of alkaline earths for most rare-earth elements have been studied [9–11]. However, in spite of the fact that the ionic radius of lead is close in size to the radii of the ions of alkaline earth elements, there is no information in the

literature on the substitution of lead for rare-earth elements in the systems $\text{Pb}_{(10-x)}\text{Ln}_x(\text{PO}_4)_6\text{OH}_{(2-x)}\text{O}_x$. Advantage of systems with lead apatites is a significantly lower synthesis temperature (850°C) [12] in comparison with apatite of alkaline-earth elements (1200 – 1450°C) [9], which simplifies the synthesis procedure and promotes the production of finely dispersed grains.

Thus, it is of interest to examine substitutions according to the scheme $2\text{Pb}^{2+} + \square \rightarrow 2\text{Sm}^{3+} + \text{O}^{2-}$ described for the systems $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Na}_2\text{Sm}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{x/2}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$). However, these systems were studied only for compounds with $x = 0.25$ [13]. In this paper, the substitution by samarium for lead in the structure $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ in a wide range of compositions is studied.

2. EXPERIMENTAL

To synthesize the samples of the $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Sm}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{x/2}$ ($0 \leq x \leq 2$) system, PbO (chemically pure), Sm_2O_3 (99.99%), Na_2CO_3 (chemically pure) and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (analytical grade) were used as initial reagents, which are provided by Sinbias (Ukraine). The compositions with $x = 0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8$, and 2.0 were studied.

All samples were synthesized by ceramic methods. The starting materials weighed in stoichiometric proportions were mixed in an agate mortar for 20 minutes and calcinated in alumina crucibles at a temperature of 300°C for 3 hours, after that the temperature was elevated to 850°C , at which calcination was carried out for 5 hours. After calcination, the samples were homogenized and investigated by X-ray phase analysis (XRD) to determine the phase composition. After that, the samples were again calcinated at a temperature of 850°C . This cycle of operations was carried out until a constant phase composition was accomplished. As a result, the total calcination time at a temperature of 850°C was 60 hours.

X-ray phase analysis was performed on a modernized diffractometer DRON-3 ($\text{CuK}\alpha$ radiation, Ni-filter) with electron-controlled and results-based processing. The speed of the counter during determining the phase composition of the samples was $2^\circ/\text{min}$. To refine the crystal structure by the Rietveld method, we used an array of data obtained from a powder X-ray diffraction pattern taken in the angular interval from 15 to 140° (2θ). The scanning step and the exposure time at each point were 0.05 and 3 seconds, respectively. The refinement was carried out using the program FULLPROF.2k (version 3.40) [14] with the graphical interface WinPLOTR [15].

IR spectra were measured by potassium bromide (KBr) method using a Fourier transform infrared spectrometer FT-IR TENSOR 27 (Bruker Optics) in the wave-number range 4000 – 400 cm^{-1} . Samples calcinated to 600°C to remove adsorbed water and then compressed

on a pellet were prepared by crushing 1 mg samples with 600 mg KBr under a pressure of 900 MPa.

Grain-sizes and semi-quantitative elemental analyses were performed on a scanning electron microscope JSM-6490LV (JEOL, Japan)

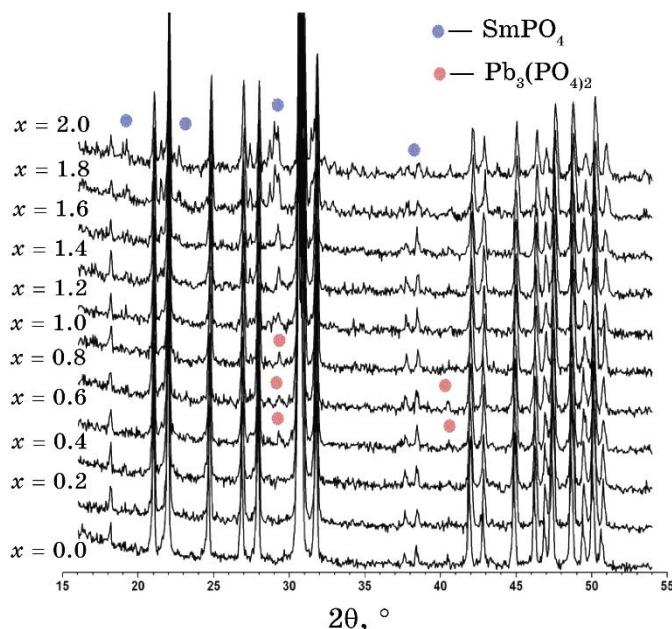


Fig. 1. The X-ray diffraction patterns of $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Sm}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{x/2}$.

TABLE 1. Phase composition of samples of the $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Na}_2\text{Sm}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{x/2}$ system.

x	The relative intensity ($I/I_{\max.}\times 100$ [%]) of the maximum phase lines with the structure		
	$\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$	SmPO_4	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$
0.00	100	—	—
0.20	100	—	—
0.40	100	—	—
0.60	100	—	5
0.80	100	—	4
1.00	100	—	5
1.20	100	8	—
1.40	100	11	—
1.60	100	14	—
1.80	100	18	—
2.00	100	20	—

using an X-ray energy dispersive spectrometer INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments, England).

The difference in the experimental and theoretical contents of the elements did not exceed 2% that is acceptable for this method of an analysis in such systems [16].

3. RESULTS AND DISCUSSION

X-ray diffraction samples of this system show that the constancy of the phase composition of the solid solutions was obtained after 60 hours of calcination. The results of phase analysis of samples of this system are presented in Table 1 and Fig. 1.

As can be seen from the data above, the apatite phase is formed in the entire investigated region of the compositions, and the relative intensity of the peaks of this phase is of 100%. In the composition range up to $x = 0\text{--}0.4$, only the peaks of the phase with apatite structure are present in the X-ray patterns, and no peaks of other phases are present. In X-ray diffraction patterns of the composition $x = 0.6\text{--}1.0$, in addition to the peaks of the apatite structure, additional peaks, which are not related to the $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ phase, are also present. These peaks belong to the phase of lead phosphate $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, but they were not identified with sufficient reliability [17]. In the X-ray pattern of samples of composition $x = 1.2\text{--}2.0$, in addition to the apatite peaks, there are also peaks of samarium phosphate SmPO_4 , where the intensity increases with increasing x in the range of 8–20%.

Substitution by samarium for lead in the $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Na}_2\text{Sm}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{x/2}$ system is accompanied by a change in the parameters of the unit cell that is shown below (Fig. 2). From Figure 2, with increasing x ($x = 0.0\text{--}1.2$), parameters a and c are decreasing that is because the ionic radius of Sm^{3+} (1.098 Å) is smaller than the ionic radius of Pb^{2+} (1.33 Å). Thus, changes in the parameters of the unit cells of the samples of the $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Na}_2\text{Sm}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{x/2}$ system indicate that the substitution limit is $x = 1.13$.

Confirming the substitution limit by Sm for Pb in the apatite structure was carried out by the ‘disappearing phase’ method. In this method, the dependence of the absolute intensity of the peak of the (120) phase of samarium phosphate SmPO_4 on the composition was plotted and is shown in Fig. 3. Extrapolation of the resulting straight line to the abscissa axis gives a value of substitution limit at $x = 1.16$, in a good agreement with the value obtained by the unit-cell parameters’ method, as shown above (Fig. 2).

The results of refinement of the crystal structure for some samples of this system by the Rietveld method are presented in Tables 2 and 3 and in Fig. 4.

A refinement of the crystal structure was carried out for a composi-

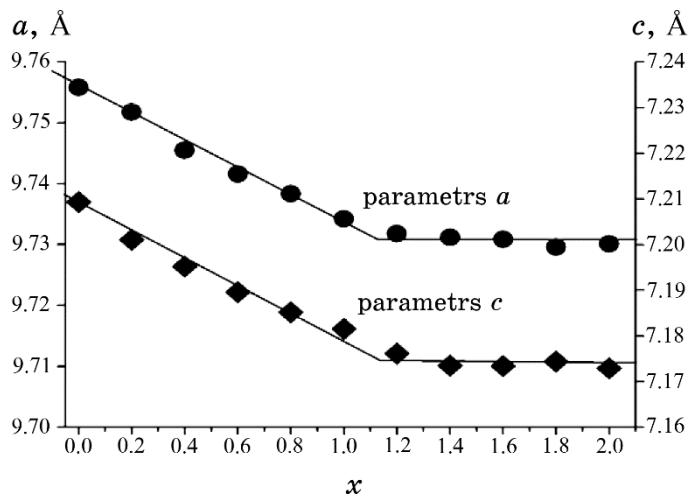


Fig. 2. Dependence of the lattice parameters a and c on the degree of substitution in $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Sm}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{x/2}$.

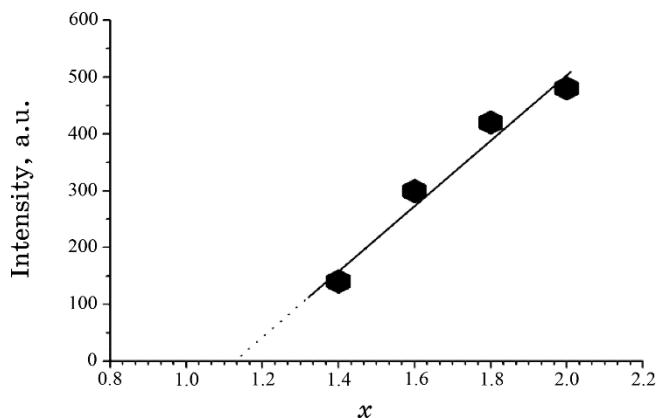


Fig. 3. Plot of the intensity of the phosphate samarium SmPO₄ (120) reflection *vs.* degree of substitution, x .

tion $x = 1.0$ with 863 reflections and 33 parameters. Factors of reliability were as follow: 5.55 (R_p); 8.03 (R_f); 8.17 (R_b); 1.69 (χ^2).

Since the effective charge of Pb²⁺ ions is smaller than the effective charge of Sm³⁺ ions, when substitution occurs in the apatite structure, Pb²⁺ ions are localized predominantly in the Pb(2) positions of the apatite structure, as shown in Table 2.

As a result of the refinement of the crystal structure, interatomic distances were calculated, some of which are given in Table 2. As can be seen from the Table, there is a decrease in the distances

TABLE 2. Occupancy for the Pb(1) and Pb(2) positions in the system $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Na}_2\text{Sm}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{x/2}$.

The positions of atoms	$x = 0$	$x = 1.0$
Pb(1) (4f-position)	2.059	1.651
Na(1) (4f-position)	1.979	1.998
Sm(1) (4f-position)	—	0.354
Pb(2) (6h-position)	5.941	5.348
Sm(2) (6h-position)	—	0.647
Na(2) (6h-position)	0.021	0

TABLE 3. Selected mean interatomic distances (\AA) in the system $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Na}_2\text{Sm}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{x/2}$.

Mean interatomic distances	$x = 0$	$x = 1.0$
Pb(1)–O(1,2,3)	2.628(6)	2.676(7)
Pb(2)–O(1,2,3)	2.509(9)	2.435(8)
Pb(2)–(OH) ₂ O(4)	—	2.497(7)
Pb(2)–Pb(2)	4.344(6)	4.331(9)
Pb(2)–O(2)	2.25(3)	1.955(8)

Pb(2)–O(1, 2, 3) and an increase in Pb(1)–O(1, 2, 3).

All bands are shown in the IR absorption spectra (Fig. 5). The IR spectra of studied samples ($x = 0.0$, $x = 0.2$, $x = 0.4$, $x = 0.6$) were detected in the region of the internal vibrations of phosphate anions, which are assigned according to the data for $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ [18]. Thus, when ν_2 (445 cm^{-1}), ν_3 (987, 1051), and ν_4 (539, 580) enter into the vibrational structure of Sm atoms, the frequencies increase by $2\text{--}6 \text{ cm}^{-1}$.

Vibrations in molecules of adsorbed water cause wide bands in the 1600 and 2500 cm^{-1} regions. In addition, there is a band at 631 cm^{-1} , the intensity of which grows with increasing x . Perhaps, it refers to the vibrations caused by the bond of REE (rare earth elements)–oxygen or liberation vibrations to the OH^- group, which are not part of the water.

The chemical compositions (wt.%) of samples ($x = 0.0$, 0.4, 0.6) for the $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Na}_2\text{Sm}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{x/2}$ system were determined by SEM (scanning electron microscopy) of Pb, P, Sm, Na and O, and the results are presented in the data below (Table 4 and Fig. 6). As seen from data, there is a good agreement between the founded and calculated contents of the elements.

Figure 6 shows the elements (Pb, P, Sm, Na and O), which are virtually and uniformly distributed over the surface of the particle and manifest the homogeneity of the sample where the substitution

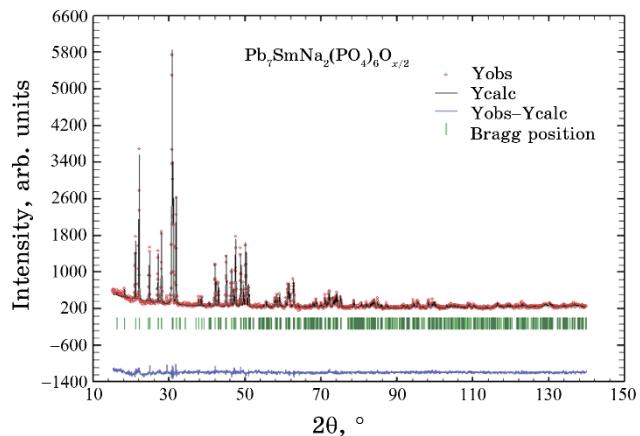


Fig. 4. The experimental and calculated X-ray diffraction patterns and their difference for the sample composition $\text{Pb}_7\text{SmNa}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{0.5}$.

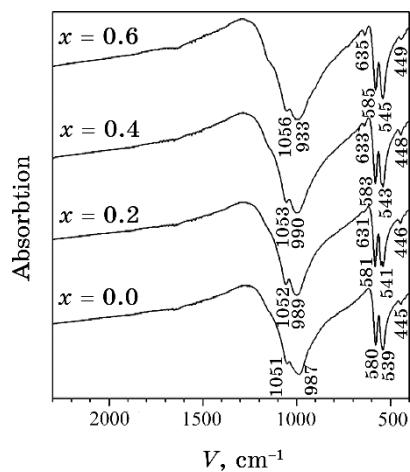


Fig. 5. IR absorption spectra of samples in the $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Sm}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{x/2}$ system.

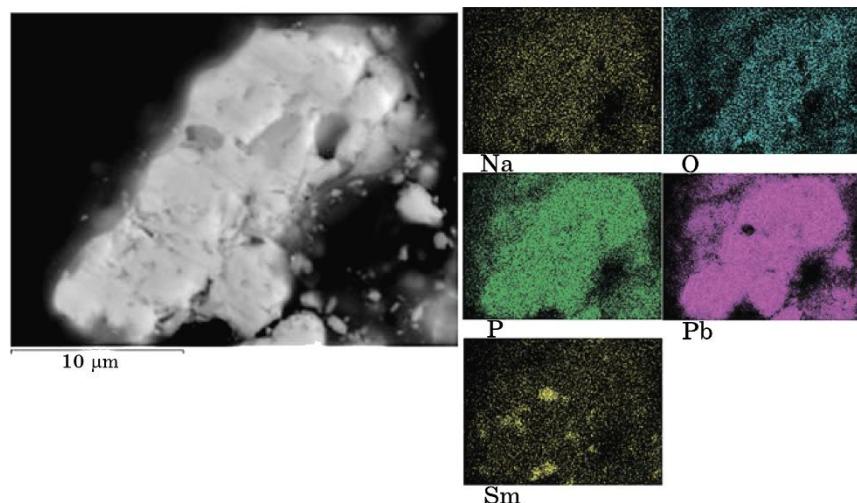
processes occur. Some inhomogeneity can also be noticed on the surface and can be associated with the surface relief of particle [19].

4. CONCLUSION

Substitution by Sm for Pb in lead sodium apatite structure $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Sm}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{x/2}$ was carried out at 850°C. Annealing takes a long time (60 hours) in order to obtain an equilibrium and stable phase composition. Samarium ions substitute for Pb^{2+} ones mainly at $\text{Pb}(2)$ loca-

TABLE 4. Results of the SEM of $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Na}_2\text{Sm}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{x/2}$ for $x=0.0$, $x=0.4$ and $x=0.6$ (wt.%), which were synthesized by solid-state reaction at 850°C.

x	P		Pb		Sm		Na		O	
	Calcd	found								
0.0	8.18	8.66	72.80	74.50	—	—	2.02	1.63	16.90	15.21
0.4	8.25	8.50	69.87	69.30	2.66	2.58	2.04	1.43	17.18	18.19
0.6	8.28	8.58	68.33	68.21	4.02	4.23	2.05	1.91	17.32	17.07

**Fig. 6.** Microphotography and distribution of elements over the surface for the sample composition $\text{Pb}_{7.6}\text{Sm}_{0.4}\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{0.2}$.

tions with increasing of anions O^{2-} in imperfect hexagonal structural tunnels depending on the schema $2\text{Pb}^{2+} + \square \rightarrow 2\text{Sm}^{3+} + \text{O}^{2-}$. The substitution process gives two reverse effects (decrease and increase) on the unit cell parameters (parameters a and c) and interatomic distances; a decrease is given because of the location-dependent accommodation of smaller samarium ion in Pb^{2+} locations, and an increase is given because of the filling of the empty channels with oxygen ions (O^{2-}). The interaction of these factors results in a much smaller change of parameters a and c as well as practical constancy of interatomic Pb_2-Pb_2 and Pb_2-O_4 distances with increasing limit of substitution. In this subject, samarium ion substitution in the apatite acts quite differently from what has been observed in largely studied alkaline-earth hydroxyapatites and fluorapatites with filled hexagonal channels.

Hence, substitution by samarium ion Sm^{3+} for lead ion Pb^{2+} in the apatite system $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ is controlled not only by the location-dependent and charge accommodation of Sm ion but also by the attainability of the

stereochemically active electron pair $6s^2$ on Pb^{2+} . Depending on the results attained above, it is necessary to enlarge further studies for new functional materials with apatite structure.

ACKNOWLEDGMENTS

I appreciated all the support, which were presented by Department of Inorganic Chemistry, Donetsk National University, Donetsk, Ukraine, during preparing, measuring and analyzing the samples in this work.

REFERENCES

1. L. Bragg and G. Claringbull, *Crystalline Structure of Minerals* (Moscow: Mir: 1967) (Russian translation).
2. J. Rakovan, R. J. Reeder, E. J. Elzinga, D. J. Cherniak, C. D. Tait, D. E. Morriss, *Environmental Science & Technology*, **36**, No. 14: 3114 (2002); DOI: 10.1021/es015874f.
3. M. Manecki, P. A. Maurice, S. J. Traina, *Am. Miner.*, **85**, Nos. 7–8: 932 (2000).
4. V. Laperche, T. J. Logan, P. Gaddam, and S. J. Traina, *Environmental Science & Technology*, **31**, No. 10: 2745 (1997).
5. H. Owada, K. Yamashita, T. Umegaki, T. Kanazawa, and M. Nagai, *Solid State Ionics*, **35**, Nos. 3–4: 401 (1989).
6. G. Blasse, *Journal of Solid State Chemistry*, **14**, No. 2: 181 (1975).
7. M. Gaft, R. Reisfeld, G. Panczer, E. Uspensky, B. Varrel, and G. Boulon, *Optic. Mater.*, **13**, No. 1: 71 (1999).
8. E. Cantelar, G. Lifante, T. Calderón, R. Meleóndrez, A. Millaón, M. A. Alvarez, M. Barboza-Flores, *Journal of Alloys and Compounds*, **323–324**: 851 (2001).
9. A. Serret, M. V. Cabanas, and M. Vallet-Regi, *Chemistry of Materials*, **12**, No. **12**: 3836 (2000); doi: 10.1021/cm001117p.
10. E. I. Get'man, N. V. Yablochkova, S. N. Loboda, V. V. Prisedsky, V. P. Antonovich, and N. A. Chivireva, *Journal of Solid State Chemistry*, **181**, No. 9: 2386 (2008).
11. L. Ardanova, E. Get'man, S. Loboda, V. Prisedsky, T. Tkachenko, V. Marchenko, V. Antonovich, N. Chivireva, K. Chebishev, and A. Lyashenko, *Inorg. Chem.*, **49**, No. 22: 10687 (2010).
12. R. Verbeeck, C. Lassuyt, H. Heijligers, F. Driessens, and J. Vrolijk, *Calcified Tissue International*, **33**, No. 1: 243 (1981).
13. L. Brixner and P. Bierstedt, *Journal of Solid State Chemistry*, **13**, Nos. 1–2: 24 (1975).
14. J. Rodriguez-Carvajal, *Fullprof. 2k: Computer Program* (2011).
15. J. Rodriguez-Carvajal, *Newsletter*, **26**: No. 12 (2001).
16. D. Arcos, J. Rodriguez-Carvajal, and M. Vallet-Regi, *Chemical Materials*, **17**, No. 1: 57 (2005).
17. K. Brandenburg and H. Putz, *Match Software for Phase Identification from Powder Diffraction Data*, Computer Program (2014); <http://www.crystalimpact.com>.
18. N. A. Zakharov, *Technical Physics Letters*, **27**, No. 12: 1035 (2001).
19. E. I. Get'man, S. N. Loboda, A. V. Ignatov, V. V. Prisedsky, M. A. B. Abdul Jabar, and L. I. Ardanova, *American Chemical Society*, **55**, No. 5: 2165 (2016).

PACS numbers: 34.35.+a, 68.49.Sf, 68.55.Ln, 78.70.Gq, 79.20.Rf, 81.15.Cd, 81.15.Jj

Features of Deposition and Formation of the Structure of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Thin Films Obtained by Radio-Frequency Sputtering

O. M. Bordun¹, I. O. Bordun¹, I. I. Kukharskyi¹, I. I. Medvid¹,
Zh. Ia. Tsapovska¹, and D. S. Leonov²

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
50, Drahomanov Str.,
UA-79005 Lviv, Ukraine*

²*Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,
13, Pokrovskaya Str.,
UA-04070 Kyiv, Ukraine*

The structure, surface morphology, and features of deposition of thin $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ films with radio-frequency ion-plasma sputtering are studied. The presence of the optimal working-gas pressure, at which the deposition rate of films is maximum, is revealed. Its value is determined by the gas composition and geometrical parameters. The working-gas composition influence on the deposition rate of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ films is investigated.

Досліджено структуру, морфологію поверхні й особливості нанесення тонких плівок $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ при високочастотному йонно-плазмовому розрізненні. Встановлено наявність оптимального тиску робочого газу, величина якого визначається складом газу і геометричними параметрами та за якого швидкість нанесення плівок є максимальною. Досліджено вплив складу робочого газу на швидкість нанесення плівок $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$.

Исследованы структура, морфология поверхности и особенности нанесения тонких пленок $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ при высокочастотном ионно-плазменном распылении. Установлено наличие оптимального давления рабочего газа, величина которого определяется составом газа и геометрическими параметрами и при котором скорость нанесения пленок является максимальной. Исследовано влияние состава рабочего газа на скорость нанесения пленок $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$.

Key words: yttrium oxide, thin films, crystallites.

Ключові слова: оксид ітрію, тонкі плівки, кристаліти.

Ключевые слова: оксид иттрия, тонкие пленки, кристаллиты.

(Received 7 March 2019)

1. INTRODUCTION

Recently, the metal oxide materials are attracting much attention through wide possibilities of their use in modern optoelectronics and instrument engineering. The large band gap as well as the high values of dielectric permeability make them promising in the development of full-colour screens, scintillators, reflective coatings, and UV detectors. The cubic yttrium oxide is one of widespread crystalline matrixes of phosphors, which are activated by rare earth ions [1–3]. Among them, the most investigated phosphor of micron dispersion is the $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ phosphor with red colour of emission. The disadvantage of this material is the unsatisfactory morphology of the particles that does not provide the smooth and uniform coating of screens and high resolution. This situation leads to the active study of various nanostructured objects based on $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ [4–7]. The combination of small sizes of crystalline particles and the presence of a Eu^{3+} ion dopant as the luminescent centre ensures uniform screen coverage during the deposition of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ thin films, which consist of nanocrystalline grains, improves the efficiency and stability of the luminescence and promotes the expansion of potential application ranges. Thus, the investigation of the structure and conditions of fabrication of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ thin films, which are formed from nanocrystalline grains, is important for their further application in various fields of science and technology. In this work, such studies are carried out for $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ thin films obtained by radio-frequency ion-plasma sputtering; the use of this method leads to the deposition of the most homogeneous semiconductor and dielectric films [8].

2. MATERIALS AND METHODS

$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ thin films obtained by radio-frequency ion-plasma sputtering in an atmosphere of a mixture of argon and oxygen from 100% atmosphere of oxygen to 100% atmosphere of argon in the system using the external magnetic-field solenoids for compression and for additional ionization of the plasma column on fused quartz $\nu\text{-SiO}_2$ substrates. The thickness of films is ranged between 0.2 μm and 1.0 μm . The initial components were of Y_2O_3 grade ‘ИтО-И’ and Eu_2O_3 with grade ‘oc.ч’. The activator concentration was 2.5 ml.%. After deposition of films, the heat treatment in air at 950–1050°C was held.

The study of the structure of the obtained films was carried out on a DRON-3 X-ray diffractometer and an HZG-4A automated diffractometer for the investigation of polycrystalline substances. The

surface morphology of films was investigated using an atomic force microscope (AFM) ‘Solver P47 PRO’. The processing of experimental data and calculations of the parameters of the surface morphology was carried out using the software package ‘Image Analysis 2’.

3. RESULTS AND DISCUSSION

A detailed study of the diffraction patterns of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ thin films deposited by RF sputtering on substrates without heating (without additional annealing in air atmosphere) reveals a relatively wide band in the $2\Theta \approx 28\text{--}31^\circ$ region (Fig. 1, *a*), which is due to the reflection from (222) plane. For the ordered structure of Y_2O_3 , the value is $2\Theta \approx 29.18^\circ$. At the same time, we found that, with an increase in the oxygen content in the composition of the sputtering atmosphere (Fig. 1, curves 1–5), the reflection maximum is shifted towards larger values of the 2Θ angle, and its asymmetry increases. The reason for this shift may be a partial decrease in the interplanar spacing in $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$. Using RF sputtering, the structure of the obtained films depends on such factors as the substrate temperature, the energy and composition of the bombarding ions, and the composition of the sputtering target. In the presence of oxygen in the spray atmosphere, determining for the formation of films, there is a creation of defects, which include excess oxygen, because of the interaction of oxygen contained in the plasma with the created of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ film. In particular, our studies have shown that, under the same conditions of sputtering of the target, the temperature of the

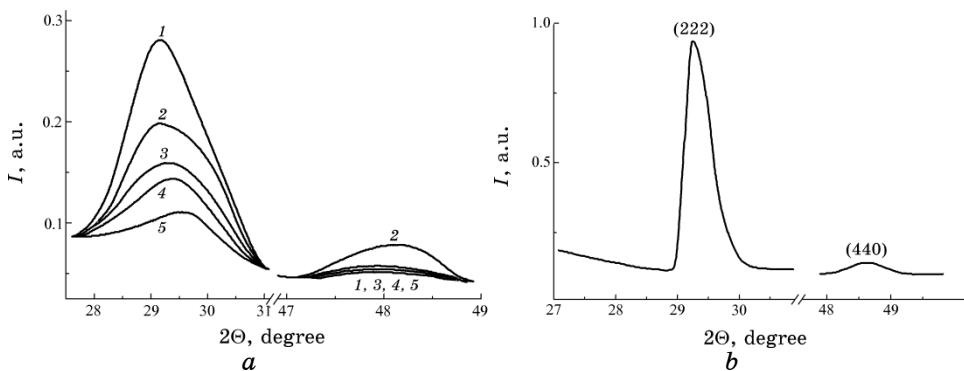


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (*a*) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ thin films obtained by RF sputtering (without annealing) and deposition in an atmospheres of 100% Ar (1), 75% Ar + 25% O_2 (2), 50% Ar + 50% O_2 (3) 25% Ar + 75% O_2 (4), 100% O_2 (5) and (*b*) the film of annealed at 1000°C in air atmosphere and obtained in argon atmosphere.

$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ films are approximately 1.5 times higher at sputtering in an oxygen atmosphere than at sputtering in an argon atmosphere. Most likely, the observed increase in temperature is caused by an increase in the intensity of the bombardment by O ions of the created film [9].

Another reason the high sensitivity of the structure of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ films to the content of oxygen in the sputtering atmosphere can be a change in the properties of the target itself at reactive deposition. As shown in [10], the material of target is sputtered because of direct impulse transfer from the bumping ion and the obtaining energy by a surface atom, and due to the process of energy release in the surface zone of the target, when elastic collisions of internal atoms are sufficient to knock out surface particles [11]. Most experimental studies, especially under sputtering of dielectrics and refractory materials, demonstrate the benefit of the mechanism of the first type. However, in the reactive environment, the second mechanism can also have a significant influence on the process of sputter [12]. At the increasing the partial pressure of oxygen in the sputtering atmosphere, the darkening of the surface of the yttrium oxide target was observed. This indicates a change in the composition and structure of the target surface due to the release of energy in the surface zone of the target because of the occurrence of physical-chemical processes involving oxygen.

Thus, the sputtering of an yttrium oxide target occurs as a result of knocking out the surface atoms due to the direct transfer of momentum from the bombarding ion, and in the case of relatively high concentrations of oxygen in the sputtering atmosphere, as a result of the emission of surface atoms [13] due to the release of energy in the surface zone of the target. As a result, the appearance of a change in the sputtering mechanism and the intensive bombardment of film surface with negative oxygen ions leads to a change in the structure of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ films, the creation of a larger number of defects, which include excess oxygen, and it manifests itself in X-ray diffraction patterns (Fig. 1, a). After high-temperature annealing, the intensity of the diffraction maxima increases sharply, and their width significantly decreases (Fig. 1, b). The obtained results indicate that, at annealing in the temperature range of 950–1050°C, the ordering structure of the cubic modification of Y_2O_3 occurs.

As known, the width of the diffraction maxima depends on the size of the coherent scattering regions (the size of the crystallites). In this case, the crystallite sizes d are determined from the well-known Debve–Scherrer equation [14] by the expansion of X-ray diffraction bands: $d = 0.94\lambda/(\beta \cos \Theta)$, where $\lambda = 0.15418$ nm is wavelength of $\text{Cu}K_{\alpha}$ -radiation, β is the width of the diffraction band at

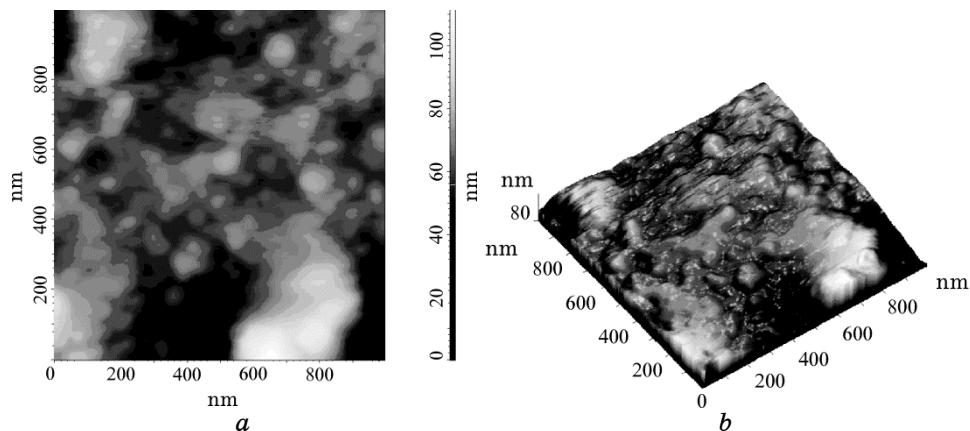


Fig. 2. The image of the surface morphology of annealed $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ thin films obtained by the method of radio-frequency ion-plasma sputtering in argon atmosphere at the activator concentration of 2.5 mol.% (*a*, *b*). Image (*a*) is two-dimensional, and image (*b*) is three-dimensional.

half height, and Θ is diffraction angle. Based on the obtained results, the sizes of crystallites, from which $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ thin films are formed, depending on the preparation conditions, are estimated. In particular, as found, at RF sputtering in argon atmosphere, the crystallite size is $d = 5.5\text{--}6.0$ nm, and at sputtering in oxygen, $d = 6.5\text{--}7.0$ nm. The use of annealing leads to increase in the size of crystallites due to their growth and sintering. For example, at annealing temperature of 1000°C, the crystallite sizes reach $d = 28.0\text{--}32.0$ nm.

Micrographs of the surface of annealed $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ films obtained using AFM are shown in Fig. 2. The diameters of grains on the film surface are on average of 43.0 nm (Fig. 2, *a*), the average square roughness of surface is about 17.5 nm. The obtained values of grain sizes, which form the surface of film, are rather close to the values obtained by the Debye–Scherrer equation for the expansion of X-ray diffraction bands.

Our studies show a significant effect of the pressure and composition of the gas, in which thin films are deposited, on the deposition rate of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ thin films.

The dependence of the deposition rate of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ thin films on the pressure of the working gas of Ar is shown in Fig. 3. As seen in Fig. 3, this dependence has the maximum value of the deposition rate at a certain value of the pressure of the working gas. The decrease in the sputtering coefficient, which is estimated by the deposition rate of the substance on the quartz substrate, at increasing pressure, can be explained by reverse diffusion and backscattering.

At reverse diffusion, there is a diffusion return of sputtered atoms with an average kinetic energy E_a approximately equal to the average kinetic energy of inert gas on the target, E_g ($E_a \approx E_g$). In the case of backscattering, a return of sputtered atoms to the target is observed as a result of their scattering by the atoms of the working gas.

A strong decrease in the sputtering coefficient for target in the region of 10 Pa can be associated with an increase in the flux density of bombarding ions, which increase the local temperature of the target.

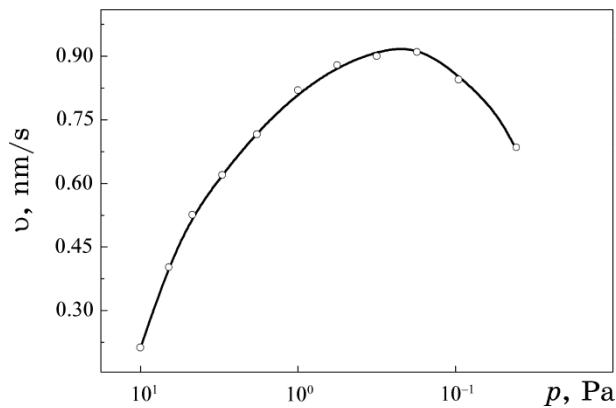


Fig. 3. Dependence of the deposition rate of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ thin films at RF sputtering on the pressure of the working gas (Ar, 100%).

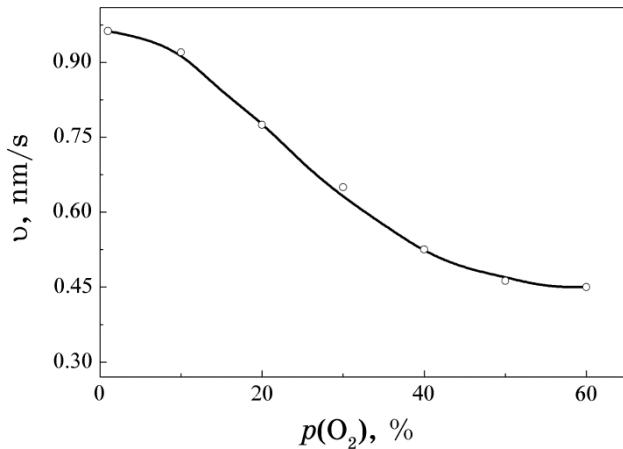


Fig. 4. Dependence of the deposition rate of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ thin films at RF sputtering on the partial content of oxygen in the working atmosphere of Ar + O₂.

According to the experimental dependence (Fig. 3), the optimal pressure of the working gas of argon was equal to 0.89 Pa at sputtering of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ thin films. Note that this value will change with a change of the geometrical parameters of the sputtering system and with a change in the composition of the working gas.

The dependence of the deposition rate of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ thin films on quartz substrates at RF sputtering in the atmosphere of a mixture of $\text{Ar} + \text{O}_2$ gases with different composition by percentage is shown in Fig. 4.

According to the obtained results, an increase in the partial composition of oxygen in the mixture of the sputtering atmosphere of $\text{Ar} + \text{O}_2$ leads to a decrease in the deposition rate. This dependence can be explained by a decrease in the total kinetic energy of the ions bombarding the target, since $m_{\text{Ar}} > m_{\text{O}_2}$. In the region of 0–10% O_2 in the $\text{Ar} + \text{O}_2$ mixture, the deposition rate weakly changes at the change in the partial composition of oxygen, and such atmosphere can be used for the fastest deposition of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ thin films.

4. CONCLUSIONS

The carried out studies show that, at the RF ion-plasma sputtering in an atmosphere of a mixture of argon and oxygen of different composition by percentage, the $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ thin films with crystallite sizes of 5.5–7.0 nm are obtained. Annealing in air leads to both the ordering of the cubic structure of films and the increasing of the crystallite size to 28.0–32.0 nm. The presence of an optimal pressure of the working gas at the deposition of films, which is determined by both the gas composition and the geometrical parameters of the sputtering system, is established. As shown, an increase in the partial pressure of oxygen in the mixture of the working $\text{Ar} + \text{O}_2$ gas leads to a decrease in the deposition rate of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ thin films.

REFERENCES

1. N. Yamamoto, *Cathodoluminescence* (Croatia: InTech: 2012).
2. A. S. Bugaev, V. B. Kireev, E. P. Sheshin, and A. Yu. Kolodyazhny, *Uspekhi Fiz. Nauk*, **185**, No. 8: 853 (2015) (in Russian).
3. O. M. Bordun, I. M. Bordun, and S. S. Novosad, *J. Appl. Spectroscopy*, **62**, No. 6: 1060 (1995).
4. Q. Dai, M. E. Foley, C. J. Breshike, A. Lita, and G. F. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, No. 39: 15475 (2011).
5. C. Shanga, X. Shang, Y. Qu, and M. Li, *Chem. Phys. Lett.*, **501**, Nos. 4–6: 480 (2011).
6. P. Packiyaraj and P. Thangadurai, *J. Lumin.*, **145**: 997 (2014).

7. O. M. Bordun, I. O. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, Zh. Ya. Tsapovska, and M. V. Partyka, *J. Appl. Spectroscopy*, **84**, No. 6: 1072 (2018).
8. E. V. Berlin and L. A. Seidman, *Ionno-Plazmennyye Protsessy v Tonkopolyonochnoy Tekhnologii* [Ion-Plasma Processes in Thin-Film Technology] (Moscow: Tekhnosfera: 2010) (in Russian).
9. H. Kajikawa, Y. Fukumoto, S. Hayashi, K. Shibutani, R. Ogawa, and Y. Kawate, *IEEE Transaction on Magnetics*, **27**, No. 2: 1422 (1991).
10. G. Betz and G. K. Wehner, *Raspyleniye Tvyordykh Tel Ionnoy Bombardirovkoj* [Sputtering of Solids by Ion Bombardment] (Ed. R. Behrish) (Moscow: Mir: 1986), vol. 2, p. 24 (in Russian).
11. K. Meyer, I. K. Schuller, and C. M. Faiko, *J. Appl. Phys.*, **52**, No. 9: 5803 (1981).
12. H. Mase, T. Tanabe, and G. Miyamoto, *J. Appl. Phys.*, **50**, No. 5: 3684 (1979).
13. Ch. Park, M. Bujor, and H. Popa, *Thin Solid Films*, **113**: 337 (1984).
14. S. Som, S. K. Sharma, and S. P. Lochab, *Mater. Res. Bull.*, **48**, No. 2: 844 (2013).

PACS numbers: 68.55.J-, 75.50.Tt, 75.60.-d, 75.70.-i, 81.20.Ev, 81.20.Fw, 81.40.Rs

Time Dependence on Magnetic Properties of Nanomaterial Manganese–Zinc Ferrite ($Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$) by Co-Precipitation Method

Djoko Kustono¹, Poppy Puspitasari^{2,3}, Wahono^{2,3},
Aris Sandy Setya Ananda², Maizatul Shima Shaharun³,
and Alief Muhammad²

¹*Mechanical Engineering Department, Engineering Faculty,
State University of Malang,
5, Semarang Str.,
65145 Malang, East Java, Indonesia*

²*Center of Nano Research and Advanced Materials,
State University of Malang,
5, Semarang Str.,
65145 Malang, East Java Indonesia*

³*Fundamental and Applied Science Department,
University Technology Petronas,
32610 Bandar Seri Iskandar, Perak, Malaysia*

Researches on manganese–zinc ferrite $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ got popular due to its good magnetic properties as a soft magnetic material. Studies on $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ magnetic properties, especially before and after the sintering process, are required to see its magnetic material characterisation. Therefore, this research focused on manganese–zinc ferrite $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ characterisations using co-precipitation method with sintering time variations of 3, 4, and 5 hours at 1100°C. Base materials used in this research were manganese oxide (MnO), zinc oxide (ZnO), and iron oxide (Fe₂O₃). XRD, SEM–EDX, and VSM tests were used to characterise phase, morphology, and magnetic properties. $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ with 3, 4, and 5 hours holding time sintering process resulted in crystallite size changed into 70.4194 nm, 52.91546 nm, and 26.45 nm. During the holding time of sintering process, the single $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ phase was formed, the materials were in one lattice, and it has cubic shape structures. Sintering process affects particle bulk size; a higher sintering temperature increases particle bulk size. Materials with holding time sintered that formed a single $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ phase had higher magnetic retentivity compared to materials before sintering. This is evident by magnetic saturation (M_s) and magnetic remanence (M_r) values that are higher than for materials with-

out sintering. In 3 hours holding time sintering, the sample has a magnetic saturation (M_s) of 54.05 emu/g and a magnetic remanence (M_r) 14.38 emu/g, higher than other variants.

Дослідження манган-цинкового фериту $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ стали популярними завдяки його гарним магнетним властивостям у якості магнетом'якого матеріалу. Вивчення магнетних властивостей $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$, особливо до та після процесу спікання, необхідні для визначення характеристик його магнетного матеріалу. Тому дане дослідження було зосереджено на характеристиках манган-цинкового фериту $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ з використанням методи співосадження з варіаціями часу спікання у 3, 4 та 5 годин при 1100°C. Основними матеріалами, використаними в цім дослідженні, були оксид марганцу (MnO), оксид цинку (ZnO) і оксид заліза (Fe_2O_3). Рентгенівська дифракція, сканувальна електронна мікроскопія разом з енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією та тести на магнетометрі з вібруючим зразком були використані для характеристики фази, морфології та магнетних властивостей. $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ із процесом спікання протягом 3, 4 і 5 годин мав як результат розмір кристалітів, змінений до 70,4194 нм, 52,91546 нм і 26,45 нм. За час витримки процесу спікання утворилася едина фаза $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$, матеріали перебували в одній ґратниці та мали структури кубічної форми. Процес спікання впливає на об'єм частинок; більш висока температура спікання збільшує розмір частинок. Матеріали з витриманим часом спечени, які утворювали едину фазу $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$, мали більш високу залишкову намагнетованість у порівнянні з матеріалами перед спіканням. Це видно за значеннями магнетного наситу (M_s) і залишкової магнетної індукції (M_r), які вище, ніж для матеріалів без спікання. За час витримування протягом 3 годин зразок має магнетний насит (M_s) у 54,05 е.м.о./г і залишкову магнетну індукцію (M_r) у 14,38 е.м.о./г, що вище, ніж в інших варіяентах.

Исследования марганец-цинкового феррита $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ стали популярными благодаря его хорошим магнитным свойствам в качестве магнитомягкого материала. Изучения магнитных свойств $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$, особенно до и после процесса спекания, необходимы для определения характеристик его магнитного материала. Поэтому данное исследование было сосредоточено на характеристиках марганцево-цинкового феррита $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ с использованием метода соосаждения с вариациями времени спекания 3, 4 и 5 часов при 1100°C. Основными материалами, использованными в этом исследовании, были оксид марганца (MnO), оксид цинка (ZnO) и оксид железа (Fe_2O_3). Рентгеновская дифракция, сканирующая электронная микроскопия совместно с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией и тесты в магнетометре с вибрирующим образцом были использованы для характеристики фазы, морфологии и магнитных свойств. $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ с процессом спекания в течение 3, 4 и 5 часов имел результатом размер кристаллитов, измененный до 70,4194 нм, 52,91546 нм и 26,45 нм. За время выдержки процесса спекания образовалась единственная фаза $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$, материалы находились в одной решётке и имели структуры кубической формы. Процесс спекания влияет на объём частиц; более высокая температура

спекания увеличивает размер частиц. Материалы с выдержаным временем спечённые, которые образовывали единственную фазу $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$, имели более высокую остаточную намагниченность по сравнению с материалами перед спеканием. Это видно по значениям магнитного насыщения (M_s) и остаточной магнитной индукции (M_r), которые выше, чем для материалов без спекания. За время выдерживания в течение 3 часов образец имеет магнитное насыщение (M_s) 54,05 э.м.е./г и остаточную магнитную индукцию (M_r) 14,38 э.м.е./г, что выше, чем у других вариантов.

Key words: magnetic properties, manganese–zinc ferrite, co-precipitation, holding time.

Ключові слова: магнетні властивості, манган-цинковий ферит, співосадження, час витримки.

Ключевые слова: магнитные свойства, марганец-цинковый феррит, со-осаждение, время выдержки.

(Received 12 April 2019)

1. INTRODUCTION

The rapid development in nanotechnology gained a lot of attention from researchers and scientists. Generally, nanotechnology defined as science and engineering in the creation of material, functional structure, as well as devices on a scale of 1–100 nanometers [1, 2]. The positive impact of the rapid development in nanotechnology helps to provide conveniences to humankind. Research results in nanotechnology can be applied to the various field of life, *e.g.*, biotechnology, biomedicine, electronics, industries, and optics [3–9].

One type of magnetic nanoparticles that widely researched is manganese–zinc (Mn–Zn) ferrite nanoparticle. Mn–Zn ferrite has spinel crystal structures with MFe_2O_4 formula where M is divalent cation of 3d transition elements such as Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} or Mn^{2+} . MFe_2O_4 nanoparticle study is interesting due to not only its unique magnetic and electrical properties, but also its stability towards temperature and chemical substances [10]. Between spinel ferrites such as $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, and other, $MnFe_2O_4$ and $ZnFe_2O_4$ have their advantages. The $ZnFe_2O_4$ nanoparticle has advantages, *e.g.*, high sensitivity in temperature, and superparamagnetic properties at temperatures of 20–80°C in 5–10 nm sizes [11]. The advantages of manganese ferrites ($MnFe_2O_4$) are having an inverse spinel structure and superparamagnetic properties in 9 nm crystal size at room temperature [12].

Manganese–zinc ferrite ($MnZnFe_2O_4$) is a zinc-ferrite-based

nano particle with formula $(M, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ with $M = \text{Mn}$. A combination between Fe_2O_4 and MnFe_2O_4 containing 0.8 mol Mn^{2+} and 0.2 mol Zn^{2+} compositions formed $\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$. $\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ has a mixed spinel structure. Mn-Zn-ferrite nanoparticle is a part of soft magnetic and low losses material with high permeability. Mn-Zn ferrite is known because of its low Curie temperature, low anisotropy crystalline magnetic constant value, and low remaining magnetisation [13, 14]. MnZn ferrite has spinel structures with Fe ion in tetrahedral position (position *A*) and octahedral position (position *B*), while Mn and Zn ions are on tetrahedral positions (position *A*) [15]. Based on the above advantages, $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ has a high potential for high-frequency applications (inductor and transformer), data saving, and magnetic amplifier [16]. These were the base on choosing $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ with the purpose of finding more optimised magnetic properties.

Mn-Zn ferrite nanoparticle can be synthesized by several means, *e.g.*, co-precipitation, thermal decomposition, hydrothermal, sol-gel, milling, *etc.* [9, 17, 18]. Each synthesis method has advantages and disadvantages. This research used the co-precipitation method, which is widely chosen because of its simplicity in the process and the lower cost usage compared to other methods. Co-precipitation method is also widely used to create magnetic nanoparticle to increase homogeneity, purity, and reactivity [19, 20].

In the co-precipitation method, synthesis parameters such as pH, temperature, and sintering-process holding time have crucial roles in controlling the particle size [17], [20]. $\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ particle size increases along with the increase in sintering temperature that resulted in the rise of magnetisation. The correlation shows that magnetic properties depended on particle size [21].

Sintering with holding time variations also play a role in manganese-zinc ferrite with material. Therefore, the particle size is one of the important parameters to determine ferrite alloy magnetic properties.

2. RESEARCH METHOD

This research is experimental laboratory-type research carried out in the form of description. To obtain descriptive results on phase characterisation, morphology, and gauging manganese-zinc ferrite ($\text{MnZnFe}_2\text{O}_4$) powder magnetic properties; this research used co-precipitation method with molar ratio $\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$. The component materials were manganese oxide (MnO), zinc oxide (ZnO), and iron oxide (Fe_2O_3). All materials were mixed and added ethylene glycol as a solvent, then added 5 M concentration of sodium hydroxide at pH 12. The independent variables were the sintering

process with holding time of 3, 4, and 5 hours variations at temperature of 1100°C. Characterisation tests used XRD (X-Ray Diffraction) to determine formed phase, SEM-EDX (Scanning Electron Microscopy) to determine the material bulk size, and VSM (Vibrating Sample Magnetometer) to determine magnetic retentivity.

3. RESULTS AND DISCUSSION

In Figure 1, there is an increase in the highest peak between manganese-zinc ferrite ($Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$) according to the XRD results. Unsintering process in manganese-zinc ferrite ($Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$) material did not form single $MnZnFe_2O_4$ phase and not in one lattice because crystal phase was not formed due to hematite (Fe_2O_3) phase domination in the peaks. In 3, 4, and 5 hours holding time sintered at 1100°C, hematite (Fe_2O_3) phase was declining, shown by the decreasing peaks and single $MnZnFe_2O_4$ phase in the peak. In sintering 3, 4, and 5 hours holding-time variations at temperature of 1100°C, materials formed a single $MnZnFe_2O_4$ phase that meant material was in one lattice with cubic shape crystal. Manganese-zinc ferrite material at 1000°C only showed $MnZnFe_2O_4$ phase [18]. Unsintering process did not form single $MnZnFe_2O_4$ phase nanoparticle, however, holding-time variations in 3, 4, and 5 hours formed single $MnZnFe_2O_4$ phase nanoparticle as an effect of the sintering temperature that made hematite (Fe_2O_3) phase decreased.

From Table 1 can be observed that unsintering manganese-zinc ferrite ($Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$) crystal has 70.1496 nm in size that formed hematite (Fe_2O_3) phase at the peaks, while sintered 3, 4, and 5

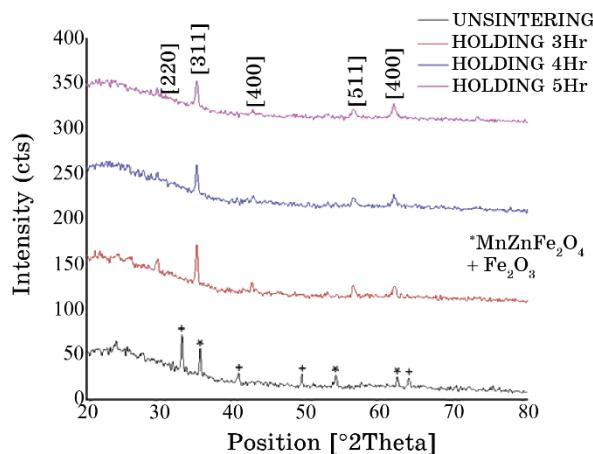


Fig. 1. XRD results of unsintered and sintered 3, 4, and 5 hours holding time.

hours holding-time variations have crystal size of 52.91546 nm, 26.45 nm, and 26.45014 nm, respectively, that formed single MnZnFe₂O₄ phase at the peaks. In other words, the smallest particle size is found in sintered 4 hours holding time with crystal size of 26.45 nm. At temperature of 1100°C, crystallite size results became smaller until sintered 4 hours holding time.

Scanning electron microscopy (SEM) test aimed to analyse and compare the morphology and particle size of manganese–zinc ferrite

TABLE 1. Position value, FWHM, *D*-spacing, and crystallite size on manganese–zinc ferrite ($Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$).

Variations	Pos. [°2Th]	Height [cts]	FWHM	Crystallite size, nm
unsintering	32.9617	45.55	0.1181	70.1496
3 jam	34.9596	47.26	0.1574	52.91546
4 jam	34.9689	31.02	0.3149	26.45
5 jam	34.9708	29.75	0.3149	26.45014

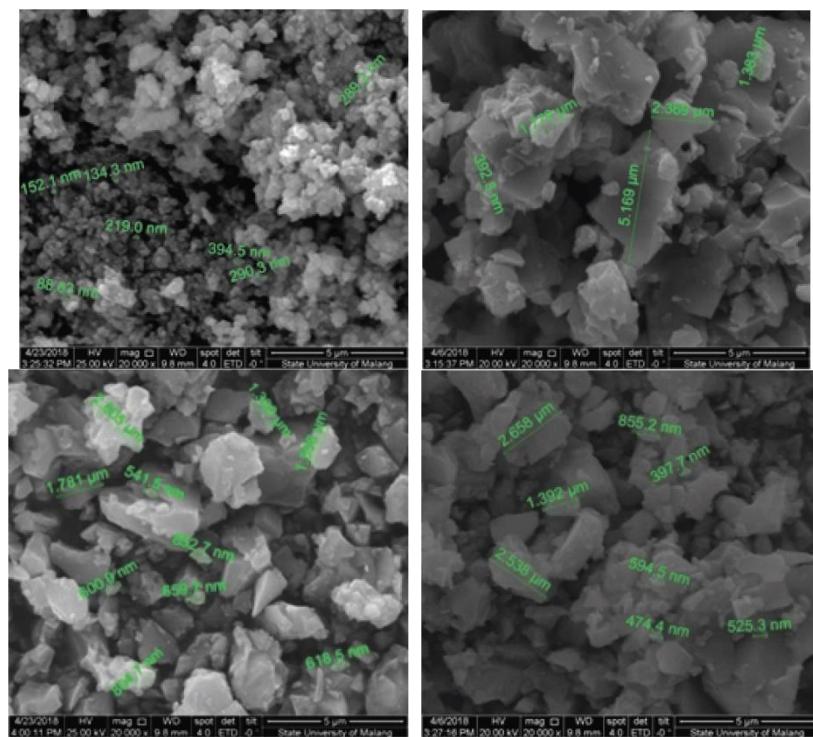


Fig. 2. Morphology of manganese–zinc ferrite ($Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$) unsintered and 3, 4, and 5 hours holding time sintered in $\times 20\,000$ magnifications.

($\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$) material. In Figure 2, identification results from manganese–zinc ferrite ($\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$) are that unsintering process has a particle size below 150 nm, while sintering process with 3, 4, and 5 hours holding time has an average particle size above 250 nm that homogenous with intergranular fracture and particle agglomeration. Result from 5 hours holding time sintered with standard deviation value 125.4187 nm shows that this variation has better homogeneity level than other sintered holding time variations. Sintering temperature affects the particle size of the material because sintering causes the particles to react and bind. A rise in sintering temperature is resulting in the increasing size of the particle in manganese–zinc ferrite material [22, 23], whereas stated in [16], the manganese–zinc ferrite material with annealing treatment at 400°C, 600°C and 1200°C shows bigger particle size along with higher sintering temperature.

VSM test for manganese–zinc ferrite ($\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$) with sintering holding-time variations can be found in Fig. 3. During unsintering process, the magnetic saturation (M_s) of 3.4 emu/g, magnetic remanence (M_r) of 0.87 emu/g, and coercive-field strength (H_c) of 0.0323 T were found. Magnetic properties in unsintered materials are quite low as evident by a low or almost flat curve. In 3 hours holding time sintered, magnetic saturation (M_s) of 54.05 emu/g, magnetic remanence (M_r) of 14.83 emu/g, and coercive field (H_c) of 0.0199 T were found. This variation shows better magnetic properties than unsintered material, and the curve shows a rise in M_r value. In 4 hours holding time sintered, magnetic saturation (M_s) of 51.7 emu/g, magnetic remanence (M_r) of 12.95 emu/g, and coercive field (H_c) of 0.0191 T were found. This variation shows a decline in magnetic properties compared to 3 hours variation as

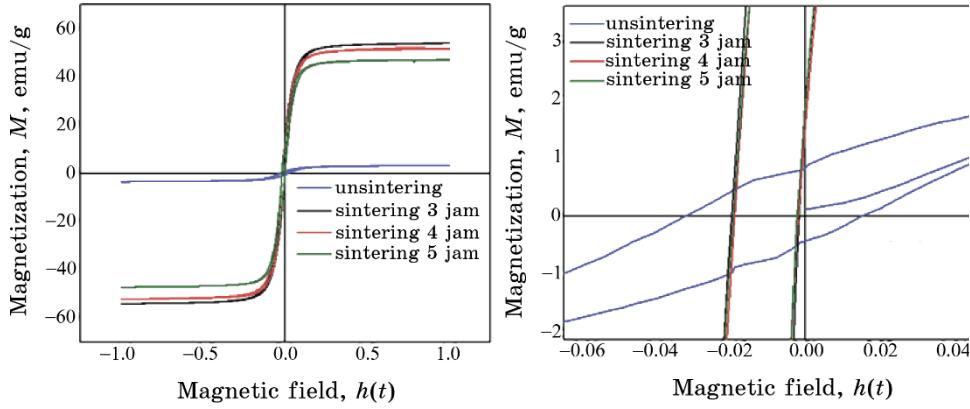


Fig. 3. VSM test results on manganese–zinc ferrite ($\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$) unsintered and 3, 4, and 5 hours holding time sintered graphic.

Table 2. Values of M_s , M_r , and H_c for the manganese–zinc ferrite ($\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$) material.

Variations	M_s , emu/g	M_r , emu/g	H_c , T	Crystallite size, nm
Unsintering	3.4	0.87	0.0323	70.1496
3 Jam	54.05	14.83	0.0199	52.91546
4 Jam	51.7	12.95	0.0191	26.45
5 Jam	47.11	12.7	0.0195	26.45014

evident in the M_r curve drop. In 5 hours holding time sintered, magnetic saturation (M_s) of 47.11 emu/g, magnetic remanence (M_r) of 12.7 emu/g, and coercive field (H_c) of 0.0195 T were found. This variation shows a decline in magnetic properties compared to 4 hours variation as seen in the drop in M_r curve.

Table 2 shows that manganese–zinc ferrite ($\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$) materials unsintered and sintered have superparamagnetic properties. Variation with 3 hours holding time had a more optimised magnetic properties than unsintered and 4 and 5 hours sintered variations. It has magnetic saturation (M_s) of 54.05 emu/g and magnetic remanence (M_r) of 14.83 emu/g with crystallite size of 52.91546 nm due to the higher M_s and M_r . It has cubic crystal structures. The crystal size becomes smaller along with the additional sintering duration. Duration also affects the M_s and M_r values because the smaller crystallite induces a lower electromagnetic field to alter the spin direction of an electron in the sample orbital magnetic moment, as long as there was a single $\text{MnZnFe}_2\text{O}_4$ phase in the peak phase as an indication of the material crystallisation and one lattice. Magnetic saturation (M_s) is also affected by the amount of Mn in $\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ and $\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [22]. Magnetic saturation (M_s) and magnetic remanence (M_r) increased along with sintering temperature [24]. Materials at 1100°C and 2 hours holding time sintered showed the highest magnetic saturation (M_s) of 73.64 emu/g and magnetic remanence (M_r) of 2.20 emu/g compared to other sintering temperatures (800°C, 900°C, 1000°C). In conclusion, additional holding time in the sintering process results in the smaller crystallite size that made magnetic saturation (M_s) and magnetic remanence (M_r) dropped.

4. CONCLUSION

Manganese–zinc ferrite ($\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$) material using co-precipitation method with sintering holding-time variations has cubic crystal structures. Its hematite (Fe_2O_3) phase drops as seen in the declination peaks and shows single $\text{MnZnFe}_2\text{O}_4$ phase in the peak

phase. Sintering with 4 hours holding time, material has the smallest crystallite size of 26.45 nm compared to 52.915 nm from 3 hours holding time sintered and 26.45014 nm from 5 hours holding time sintered.

Morphology results of unsintering manganese–zinc ferrite ($Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$) have a particle size below 150 nm, whereas the sintering with 3, 4, and 5 hours holding time gives an average size of above 350 nm and homogenous with intergranular fracture and particles' agglomeration. In 5 hours holding time sintered, it is standard deviation of 125.4187 nm indicating a better homogeneity level than other sintered variations. The increase in sintering temperature affects the material-particle size, and the increase in sintering temperature results in the greater manganese–zinc ferrite particle [22].

Manganese–zinc ferrite ($Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$) with 3 hours holding time has an optimised magnetic properties compared to unsintered and 4 and 5 hours holding time sintered variations. Its magnetic saturation (M_s) is of 54.05 emu/g, the magnetic remanence (M_r) is of 14.83 emu/g, and the crystallite size is of 52.91546 nm. The resulting manganese–zinc ferrite ($Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$) material has cubic crystal structures. Crystallite size becomes smaller along with longer sintering process that affects its magnetic saturation (M_s) and magnetic remanence (M_r). The smaller crystallite in sintering holding time variations requires the low electromagnetic field to alter the spin direction of an electron in the orbital magnetic moment. It is important to note that single $MnZnFe_2O_4$ phase was formed as peak phase, indicating crystallised material and one lattice.

REFERENCES

1. M. Abdullah, *Pengantar Nanosains* (Bandung: Penerbit ITB: 2009).
2. G. Schmid, *Nanotechnology: Principles and Fundamentals* (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH& o KGaA: 2008), vol. 1.
3. M. Gurumoorthy, K. Parasuraman, M. Anbarasu, and K. Balamurugan, *Nanoparticles by Chemical Co-Precipitation Method*, 5, No. 4: 63 (2015).
4. M. Tadic, S. Kralj, M. Jagodic, D. Hanzel, and D. Makovec, *Appl. Surf. Sci.*, 322: 255 (2014).
5. B. Ramaswamy et al., *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.*, 11, No. 7: 1821 (2015).
6. A. H. Lu, E. L. Salabas, and F. Schüth, *Angew. Chemie—Int. Ed.*, 46, No. 8: 1222 (2007).
7. L. He, M. S. Wang, J. P. Ge, and Y. D. Yin, *Acc. Chem. Res.*, 45, No. 9: 1431 (2012).
8. B. Gleich and J. Weizenecker, *Nature*, 435, No. 7046: 1214 (2005).
9. A. Dehghanhadikolaei, J. Ansary, and R. Ghoreishi, *Proc. Nat. Res. Soc.*, 2, No. 6: 02008 (2018).

10. M. Javad et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **321**: 152 (2009).
11. R. R. Shahraki, M. Ebrahimi, S. A. S. Ebrahimi, and S. M. Masoudpanah, *J. Magn. Magn. Mater.*, **324**, No. 22: 3762 (2012).
12. R. R. Muslim, *Magnetic Properties of Manganese Ferrite Nanoparticles: Thesis* (India: Thapar University: 2012).
13. I. Sharifi, H. Shokrollahi, and S. Amiri, *J. Magn. Magn. Mater.*, **324**, No. 6: 903 (2012).
14. H. Shokrollahi, *J. Magn. Magn. Mater.*, **320**, Nos. 3–4: 463 (2008).
15. A. Zapata and G. Herrera, *Ceram. Int.*, **1**: 2013.
16. P. Hu et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **322**, No. 1: 173 (2010).
17. R. Desai, V. Davariya, and K. Parekh, *Pramana*, **73**, No. 4: 765 (2009).
18. W. H. Lee, C. S. Hong, and S. Y. Chang, *Archives of Metallurgy and Materials*, **60**: Iss. 2: 9 (2015).
19. C. Venkataraju and R. Paulsingh, *Journal of Nanoscience*, **2014**: 5 (2014).
20. P. Puspitasari, A. Muhammad, H. Suryanto, and A. Andoko, *High Temp. Mater. Process. An Int. Q. High-Technology Plasma Process.* (2018), vol. **22**, p. 239.
21. P. Mathur, A. Thakur, and M. Singh, *J. Magn. Magn. Mater.*, **320**, No. 7: 1364 (2008).
22. P. Puspitasari et al., *Materials Science Forum*, **857**: 146 (2016).
23. N. Yahya and P. Puspitasari, *J. Nano Res.*, **21**: 131 (2012).
24. M. M. Rashad and M. I. Nasr, *Nanopowders Synthesized by Co-Precipitation Method*, **8**, No. 3: 325 (2012).

PACS numbers: 61.43.Gt, 81.05.Rm, 81.05.U-, 81.07.Wx, 81.20.Wk, 83.50.Uv, 83.80.Fg

Оценка эффективности нанопористого материала, полученного активированием кофейного шлама

Н. В. Сыч¹, С. И. Трофименко², Н. Н. Цыба¹, В. М. Викарчук¹,
Л. А. Купчик¹, М. Ф. Ковтун¹, А. Клунко³

¹*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 13,
03164 Киев, Украина*

²*Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 17,
03164 Киев, Украина*

³*Национальный технический университет
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»,
просп. Победы, 37,
03056 Киев, Украина*

Получены образцы активированных углей из порошкообразного кофейного шлама. Изучены характеристики пористой структуры нанопористого материала (удельная поверхность по БЭТ — 835 м²/г, удельная поверхность мезопор — 230–300 м²/г, суммарный объём пор — 0,5–0,6 см³/г), дана оценка сорбционных свойств по веществам-маркерам, исследована селективность образцов по отношению к ионам тяжёлых металлов, что доказывает целесообразность использования этого материала для очистки промышленных стоков.

Одержано зразки активованого вугілля із порошкоподібного кофейного шламу. Вивчено характеристики поруватої структури нанопоруватого матеріалу (пітома поверхня за БЕТ — 835 м²/г, пітома поверхня мезопор — 230–300 м²/г, сумарний об'єм пор — 0,5–0,6 см³/г), дано оцінку сорбційних властивостей по речовинах-маркерах, досліджено селективність зразків по відношенню до іонів важких металів, що доводить доцільність використання цього матеріалу для очистки промислових стоків.

Samples of activated carbon are fabricated from powdered coffee sludge. The characteristics of porous structure of nanoporous material (with BET specific surface area of 835 m²/g, mesopores' specific surface area of 230–300 m²/g, total pore volume of 0.5–0.6 cm³/g) are studied. Sorption properties of marker-substances are evaluated. The selectivity of samples

with respect to heavy-metal ions is investigated that proves the expediency of use of such a material for the treatment of industrial effluents.

Ключевые слова: кофейный шлам, физическое активирование, пористая структура, удельная поверхность, сорбция тяжёлых металлов.

Ключові слова: кофейний шлам, фізичне активування, порувата структура, питома поверхня, сорбція важких металів.

Key words: coffee sludge, physical activation, porous structure, surface area, sorption of heavy metals.

(Получено 6 марта 2019 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Среди множества сырьевых источников, пригодных для получения активированных углей, продукты растительного происхождения занимают значительную долю [1–4]. В настоящее время достаточно хорошо изучены технологии получения сорбционных материалов из скорлупы кокосовых орехов, абрикосовой и персиковой косточек [5–8].

Одним из объектов, привлекающих внимание в качестве исходного сырья для переработки и получения адсорбентов, является кофейный шлам [9–13]. Кофе является одним из наиболее широко употребляемых продуктов, который используется в пищевой промышленности. При переработке этого продукта в быту или производстве растворимого кофе в больших количествах образуются отходы, которые могут быть успешно утилизированы путем их превращения в сорбционные материалы [10, 11].

Немаловажным фактором, принимаемым во внимание при разработке новых сорбционных материалов, является зольность исходного сырья. С этой точки зрения кофейный остаток удовлетворяет предъявляемым требованиям. Зольность кофейных отходов составляет 1,0–1,5%.

Привлекательным является также то, что при работе с кофейным шламом исключаются трудоёмкие технологические операции, традиционно выполняемые при получении сорбционных материалов, — измельчение и рассев. Размер частиц кофейного шлама составляет 0,5–2,0 мм, что является оптимальным для разработки углей.

Целью работы было установление оптимального температурного режима получения высокопористых адсорбентов из отходов производства растворимого кофе, изучение их пористой структуры, оценка сорбционных свойств и эффективности в процессе поглощения ионов тяжёлых металлов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В таблице 1 приведён элементный анализ кофейного шлама, взятого из СП «Галка» Ltd. (Львовская обл.). Из таблицы видно, что кофейно-шламовый остаток имеет относительно невысокое содержание углерода.

Блок-схема приготовления адсорбентов из кофейного шлама представлена на рис. 1. Наличие жирных кислот, содержащихся в кофейных зёрнах, обусловливает необходимость предварительной обработки шлама растворителями. В данных исследованиях для этой цели использовали гексан. Промытый растворителем и высушенный продукт карбонизовали в токе аргона с постепенным подъёмом температуры до 650°C. Полученный карбонизат активировали водяным паром при фиксированных температурах (750, 800, 850°C).

ТАБЛИЦА 1. Элементный анализ кофейного шлама.¹

Влага, вес.%	Зольность, вес.%	Элементный анализ, %			
		C	H	S	O + N
8,6	1,56	43,60	5,68	0,005	49,42



Рис. 1. Блок-схема получения активированного угля из кофейного шлама.²

Информацию о пористой структуре получаемых сорбционных материалов получали первоначально путём измерения объёма сорбционных пор по бензолу, а затем при помощи физической адсорбции азота при температуре 77 К, используя технику NOVA 2200 (Quantachrome, USA). Перед проведением измерений образцы выдерживали под вакуумом $1 \cdot 10^{-4}$ торр при температуре 180°C в течение 4 ч. Удельную поверхность рассчитывали при помощи уравнения БЭТ (S_{BET}). t-Plot-метод использовали для оценки объёма переходных и микропор (V_{mi}), а также поверхности микропор (S_{mi}). Распределение пор по размерам (PSD) рассчитывали при помощи ВЖН-метода, используя изотерму десорбции. Суммарный объём пор оценивали, преобразуя максимальный объём поглощённого при относительном давлении $p/p^0 = 0,99$ азота в объём жидкого азота. Объём переходных пор рассчитывали как разницу между суммарным объёмом пор и объёмом микропор.

Сорбционную способность по метиленовому голубому определяли по стандартной методике по ГОСТ 4453-74 п. 4.4. Величину адсорбции рассчитывали по формуле:

$$A = (C_0 - C_p)V/m, \quad (1)$$

где A — сорбция метиленового голубого (мг/г), C_0 — начальная концентрация (мг/г), C_p — равновесная концентрация МГ (мг/л), V — объём раствора (л), m — масса адсорбента (г).

Для проведения сорбционных исследований использовали модельный раствор, содержащий ионы тяжёлых металлов (ТМ), который готовили из коммерческих хлоридных солей Ni(II), Co(II), Mn(II). Для адсорбции ионов ТМ из трёхкомпонентной системы использовали раствор, содержащий по 50 мг/л каждого из компонентов. Адсорбцию ионов тяжёлых металлов из модельных растворов проводили в стандартных условиях методом взятия отдельных навесок с одинаковым соотношением Т:Ж = 1:100 при 20°C. Сорбцию из модельного раствора проводили в течение 6 часов при постоянном встряхивании. После установления сорбционного равновесия смесь отфильтровывали. Для определения содержания металлов в фильтрате использовали спектрофотометр UV-2450 (Shimadzu, Japan). Статистическая ошибка опытов не превышала 5%.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Развиваемая в процессе карбонизации и последующей активации пористость, выраженная объёмом сорбционных пор по бензолу (V_s), и выход продукта (Y) представлены в табл. 2. Как видно, на

ТАБЛИЦА 2. Развитие объёма сорбционных пор по бензолу и выход продукта в процессе карбонизации и активирования кофейного шлама.³

Стадии процесса	$T, ^\circ\text{C}$	$V_s, \text{ см}^3/\text{г}$	Y, %
Карбонизация	650	0,006	38,0
	750	0,46	59,3
Активирование H_2O	800	0,53	57,2
	850	0,59	54,7

Примечание: время активирования — 1 час.

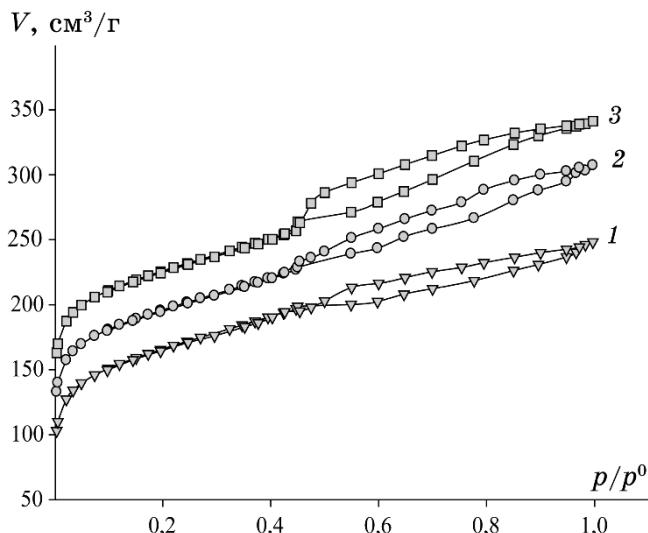


Рис. 2. Изотермы сорбции–десорбции азота (77 К) активированным углём из кофейного шлама (время активирования — 1 час, температура активирования: 1 — 750°C, 2 — 800°C, 3 — 850°C).⁴

стадии карбонизации углеродная матрица практически не обладает пористостью. Процесс активирования сопровождается значительным ростом объёма сорбционных пор, в результате которого удается увеличить объём сорбционных пор до величин V_s , равных 0,46–0,59 $\text{см}^3/\text{г}$.

Из изотерм сорбции–десорбции азота (рис. 2) видно, что углеродный адсорбент из кофейного шлама является сорбционным материалом с достаточно развитой пористой структурой, имеющим высокие показатели удельной поверхности по БЭТ, достигающей 835 $\text{м}^2/\text{г}$, и суммарного объёма пор до 0,63 $\text{см}^3/\text{г}$, развитыми супермикро- и мезопорами (табл. 3). Полученные изотермы могут быть отнесены ко II типу изотерм в соответствии с классификацией UIPAC [15]. Характерной особенностью этого типа изо-

ТАБЛИЦА 3. Характеристика пористой структуры активированных углей на основе кофейного шлама.⁵

$T, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{meso}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{mi}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{mi}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_t, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{mi}/V_t, \%$
750	680	234,3	445,3	0,30	0,51	58,8
800	768	269,5	498,6	0,27	0,58	46,6
850	835	309,4	525,6	0,25	0,63	39,7

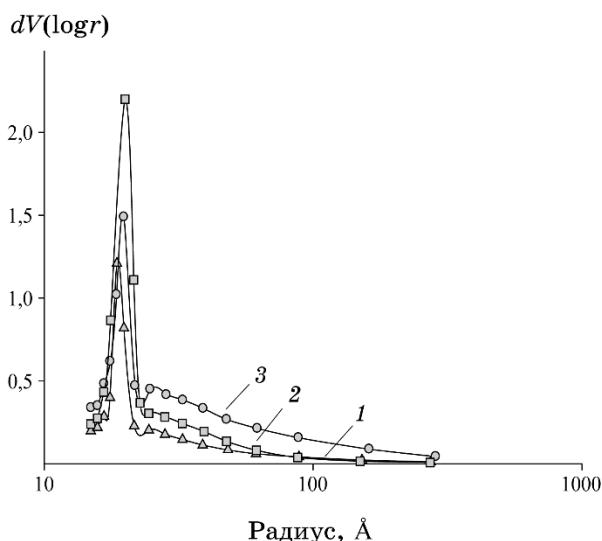


Рис. 3. Распределение пор по размерам для активированного угля из кофейного шлама (время активирования — 1 час, температура активирования: 1 — 750°C, 2 — 800°C, 3 — 850°C).⁶

терм является наличие петли гистерезиса в интервале значений относительного давления $p/p^0 = 0,45\text{--}0,95$. Как видим, ход кривых существенно зависит от температуры активации. Увеличение температуры способствует усилению образования новых пор, приводя к увеличению поверхности по БЭТ и объема микро- и мезопор при увеличении температуры от 750 до 850°C.

Интересно отметить, что угол наклона кривых в интервале относительного давления $p/p^0 = 0,4\text{--}0,9$ также возрастает. Это позволяет сделать вывод об увеличении мезопористости получаемого активированного угля. Как следует из характеристик пористой структуры, полученных из изотерм сорбции–десорбции азота (рис. 2) и распределения объемов пор по размерам (рис. 3), они соизмеримы с показателями промышленных углей типа КАУ, СКН [3]. Это свидетельствует о конкурентоспособности полученного сорбционного материала с лучшими промышленными образ-

цами.

Анализ сорбционных свойств с использованием вещественных маркеров показал достаточно высокую активность по метиленовому голубому (МГ). Величина сорбции МГ возрастает с увеличением температуры активирования. Сорбционная способность АУ, полученных в области оптимальных режимов активирования (850°C), по метиленовому голубому составляет 225 мг/г. Сорбционная активность по йоду достигает 65%.

Неотъемлемой частью исследований, направленных на оценку сорбционных свойств, является проведение тест-испытаний по определению поглотительной способности адсорбентов по отношению к ионам тяжёлых металлов. Известно, что тяжёлые металлы, которые в больших объёмах используются в производственной деятельности металлургических, горнорудных предприятий, ТЭЦ, представляют большую угрозу окружающей среде, накапливаясь в сточных водах, а затем и в грунтах.

Таким образом, изучение селективности разрабатываемых сорбционных материалов по отношению к ионам тяжёлых металлов даёт возможность оценить эффективность применения получаемых адсорбентов в сорбционных технологиях. В качестве источника ионов тяжёлых металлов использовали приготовленный раствор, содержащий одновременно ионы Ni, Co, Mn, имитирующий по составу промышленные стоки. Полученные изотермы сорбции представлены на рис. 4. Из рисунка видно, что максимальную сорбционную способность уголь проявляет по отноше-

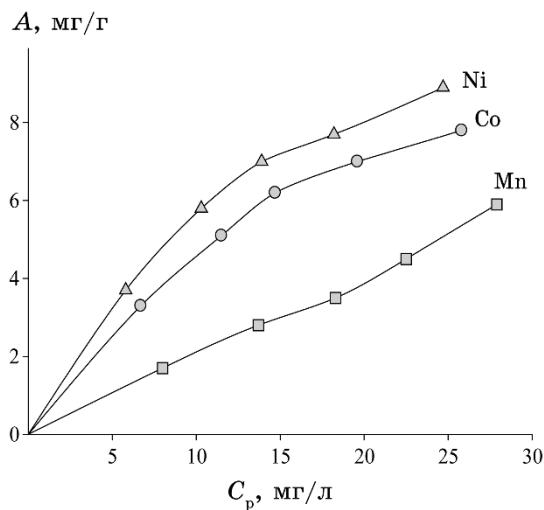


Рис. 4. Сорбция ионов Ni, Co, Mn из модельного раствора, имитирующего промышленные стоки.⁷

ТАБЛИЦА 4. Параметры изотерм Ленгмюра, рассчитанные для ионов металлов.⁸

Ионы металлов	Константы изотерм Ленгмюра		
	a_0 , мг/г	K	R^2
Ni	9,3	0,2523	0,972
Co	8,4	0,1675	0,987
Mn	6,1	0,1517	0,969

нию к ионам Ni. При этом максимальная величина сорбции составляет 8,9 мг/г. В меньшей степени сорбируются ионы Mn (6 мг/г).

Полученные изотермы адсорбции были рассчитаны по уравнению Ленгмюра:

$$a = a_0 \frac{KC_{\text{равн}}}{1 + KC_{\text{равн}}}, \quad (2)$$

где $C_{\text{равн}}$ — равновесная концентрация, мг/л; a_0 — величина максимальной адсорбции, мг/г; K — константа.

В таблице 4 представлены величины предельной адсорбции, констант уравнения Ленгмюра и коэффициентов корреляции.

Коэффициенты корреляции достаточно высоки для всех исследуемых ионов, что свидетельствует о соответствии модели Ленгмюра экспериментальным данным. Как видно, величины максимальной адсорбции, рассчитанные с помощью этого уравнения, также хорошо согласуются с экспериментальными данными.

4. ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате исследований по изучению пористой структуры установлено, что полученный адсорбент из кофейного шлама характеризуется наличием микро- и мезопор с эффективным радиусом 2 нм. Величина удельной поверхности достигает 835 м²/г.

Сорбционная способность АУ, полученных в области оптимальных режимов активирования (850°C), по метиленовому голубому составляет 225 мг/г. Сорбционная активность по йоду достигает 65%.

Полученные сорбционные материалы проявляют сорбционную активность по отношению к ионам тяжёлых металлов. Благодаря высоким значениям параметров пористой структуры адсорбенты могут быть широко использованы в процессах водоподготовки. Эффективность использования таких адсорбентов обусловлена

большим количеством микро- и мезопор, которые способствуют диффузии загрязнителей.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА–REFERENCES

1. T. A. Kurniawan, G. Y. S. Chan, W.-H. Lo, and S. Babel, *Sci. Total Environ.*, **366**: 409 (2006).
2. M. Chiban, A. Soudani, F. Sinan, S. Tahrouch, and M. Persin, *Clean - Soil, Air, Water*, **39**: 376 (2011); doi.org/10.1002/clen.201000127.
3. Mohamed Sulymian, Jacek Namiesnik, and Andrzej Gierak, *Polish Journal of Environmental Studies*, **26**: 479 (2017); doi.org/10.15244/pjoes/66769.
4. M. Sabry Shaheen, I. Fawzy Eissa, Khaled Ghanem, M. Hala Gamal El-Din, and S. Al Anany Fathia, *Journal of Environmental Management.*, **128**: 514 (2013); doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.05.061.
5. N. V. Sych, S. I. Trofymenko, M. M. Tsyba, and V. M. Vikarchuk, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **16**: 363 (2018) (in Russian).
6. A. M. Youssef, N. R. E. Radwan, I. Abdel-Gawad, and G. A. A. Singer, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **252**: 143 (2005); doi: 10.1016/j.colsurfa.2004.09.008.
7. C. J. Durán-Valle, M. Gymez-Corzo, J. Pastor-Villegas, and V. Gymez-Serrano, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **73**: 59 (2005).
8. N. V. Sych, S. I. Trofymenko, O. I. Poddubnaya, M. M. Tsyba, V. I. Sapsay, D. O. Klymchuk, and A. M. Puziy, *Appl. Surf. Sci.*, **261**: 75 (2012); https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.084.
9. A. Namane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, and A. Hellal, *Journal of Hazardous Materials*, **119**: 189 (2005); doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.12.006.
10. V. Boonamnuayvitaya, S. Saeung, and W. Tanthapanichakoon, *Separation and Purification Technology*, **42**: 159 (2005).
11. M. C. Baquero, L. Giraldo, J. C. Moreno, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, and J. M. D. Tascyn, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **70**: 779 (2003).
12. Chung-Hsin Wu, Chao-Yin Kuo, and Shu-Shian Guan, *Desalination and Water Treatment*, **57**: 5056 (2016); doi.org/10.1080/19443994.2014.1002009.
13. George Z. Kyzas, *Materials*, **5**: 1826 (2012); doi:10.3390/ma5101826.
14. Ridha Lafi, Anouar ben Fradj, Amor Hafiane, and B. H. Hameed, *Korean J. Chem. Eng.*, **31**: 2198 (2014); doi: 10.1007/s11814-014-0171-7.
15. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska, *Pure @ Appl Chem.*, **57**: 603 (1985).

¹Institute for Sorption and Endoecology Problems, N.A.S. of Ukraine,
13, General Naumov Str.,
UA-03164 Kyiv, Ukraine

²O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
17, General Naumov Str.,
UA-03164 Kyiv, Ukraine

³National Technical University of Ukraine ‘Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute’,
Pobedy Avenue, 37,
UA-03056 Kyiv, Ukraine

¹ TABLE 1. Elemental analysis of coffee sludge.

² Fig. 1. A block diagram of fabrication of activated carbon from coffee sludge.

³ TABLE 2. The development of sorption pores' volume on benzene, and the product yield in the process of carbonization and activation of coffee sludge.

⁴ Fig. 2. Isotherms (77 K) of nitrogen sorption-desorption by active carbon from coffee sludge (activation time is of 1 hour; activation temperature: 1—750°C, 2—800°C, 3—850°C).

⁵ TABLE 3. Characteristics of the porous structure of activated carbons based on coffee sludge.

⁶ Fig. 3. Pore-size distribution for activated carbon from coffee sludge (activation time is of 1 hour; activation temperature: 1—750°C, 2—800°C, 3—850°C).

⁷ Fig. 4. Sorption of the Ni, Co, Mn ions from a model solution simulating industrial effluents.

⁸ TABLE 4. Langmuir isotherm parameters calculated for metal ions.

PACS numbers: 31.15.A-, 31.15.X-, 81.05.Zx, 82.20.Pm, 82.20.Wt, 82.30.Rs, 87.15.-v

Effective Atomic Charges on Carbon Atoms in C–H Bonds are Reliable Predictors of Reactivity of Alcohols in Hydrogen- Abstraction Reactions

Viktoriia Yu. Tsuber, Yuliya B. Nikoziat, Larysa M. Kopantseva,
Lyubov K. Ishcheykina, and Olena D. Ivashchenko

*Ukrainian Medical Stomatological Academy,
23, Shevchenko Str.,
UA-36011 Poltava, Ukraine*

Effective atomic charges on H-bearing carbon atoms are suggested as robust predictors of hydrogen-abstraction reactivity of alcohols. Mulliken partial charges and HOMO energy values are calculated at the RHF 6-31G(*d,p*) level for 17 monofunctional alcohols and for 13 difunctional alcohols, for which kinetic data are known. As found, the Mulliken charges on carbon atoms are strongly associated with the liability of the C–H bond to undergo hydrogen abstraction. An index of carbon positivity, $C_p = 10^x$, where x is the effective partial charge on the carbon atom, is proposed for convenient evaluation of the effect of the partial charge of the carbon atom on its reactivity in the hydrogen-abstraction reaction. The sum of all positivity indices, $C_{p\ total}$, is strongly associated with the hydrogen-abstraction rate constant of the alcohol and reflects a combined effect of the reactivity of the dominant hydrogen-abstraction channel and the number of H-bearing carbon atoms in the molecule. Thus, $C_{p\ total}$ is a crucial predictor of reactivity of alcohols in the hydrogen-abstraction reaction.

Ефективні атомові заряди на зв'язаних з Гідрогеном атомах Карбону запропоновано як надійні предиктори реакційної здатності спиртів у реакціях абстракції Гідрогену. Маллікенові часткові заряди та значення енергії НОМО обчислено на рівні RHF 6-31G(*d,p*) для 17 монофункціональних спиртів і для 13 дифункціональних спиртів, для яких відомі кінетичні дані. Виявлено, що Маллікенові заряди на атомах Карбону сильно пов'язані зі схильністю зв'язку С–Н до абстракції Гідрогену. Для зручного оцінювання впливу часткового заряду атома Карбону на його реакційну здатність у реакції абстракції Гідрогену запропоновано індекс позитивності атомів Карбону $C_p = 10^x$, де x — ефективний частковий заряд на атомі Карбону. Сума всіх індексів позитивності $C_{p\ total}$ суттєво асоціюється з константою швидкості реакцій абстракції Гідрогену для спиртів і відображає комбінований вплив реакційної зда-

тности домінувального каналу абстракції Гідрогену та кількості зв'язаних з атомами Гідрогену атомів Карбону в молекулі. Таким чином, значення $C_{P\ total}$ є важливим предиктором реакційної здатності спиртів у реакції абстракції Гідрогену.

Эффективные атомные заряды на связанных с атомами водорода атомах углерода предложены в качестве надёжных предикторов реакционной способности спиртов в реакциях абстракции водорода. Частичные заряды Малликена и значения энергии НМО были рассчитаны на уровне RHF 6-31G(d,p) для 17 монофункциональных спиртов и для 13 бифункциональных спиртов, для которых известны кинетические данные. Обнаружено, что заряды Малликена на атомах углерода тесно связаны со склонностью связи C–H к абстракции водорода. Индекс позитивности углерода $C_p = 10^x$, где x — эффективный частичный заряд на атоме углерода, предложен для удобной оценки влияния частичного заряда атома углерода на его реакционную способность в реакции абстракции водорода. Сумма всех индексов позитивности $C_{P\ total}$ тесно связана с константой скорости реакции абстракции водорода для спиртов и отражает совокупный эффект реакционной способности доминирующего канала абстракции водорода и числа связанных с атомами водорода атомов углерода в молекуле. Таким образом, $C_{P\ total}$ является важным предиктором реакционной способности спиртов в реакции абстракции водорода.

Key words: hydrogen abstraction, hydroxyl radical, Mulliken charges, reactivity of alcohols.

Ключові слова: абстракція Гідрогену, гідроксильний радикал, Маллікенові заряди, реакційна здатність спиртів.

Ключевые слова: абстракция водорода, гидроксильный радикал, заряды Малликена, реакционная способность спиртов.

(Received 11 March 2019)

1. INTRODUCTION

The hydroxyl radical is one of the strongest biochemical oxidizing agents. Thus, understanding reactivity of the hydroxyl radical can help illuminate mechanisms of oxidative damage to biomolecules. The two types of reactions of the hydroxyl radical with organic molecules are addition and hydrogen abstraction. In the addition reactions, the strong electrophilic properties of the hydroxyl radical promote its binding to the sites of increased electron density in unsaturated or aromatic compounds, resulting in a free radical product. In the hydrogen-abstraction reactions, a free radical and the water molecule are produced. The rules governing the reactivity of the hydroxyl radical in hydrogen abstraction are less obvious com-

pared to those for the addition reactions. However, it can be assumed that information of reactivity in the hydrogen-abstraction reaction can be obtained from the electronic structure of the organic molecules that are oxidized by the hydroxyl radical.

In the hydrogen-abstraction reaction, a proton and an electron are abstracted in homolytic bond fission to combine with the hydroxyl radical into the water molecule. The bond polarity undoubtedly effects the process. In a polar bond, the electron pair is closer to the more electronegative atom thus making the electron less likely to follow the proton. Therefore, it can be assumed that the reaction is favoured from a non-polar bond rather than from a polar one. While the actual mechanism of hydrogen abstraction can be much more complicated and involve formation of hydrogen bonds between the hydroxyl radical and the organic compound in pre-reactive states [1], the simple mechanistic idea of the impact of bond polarity on its hydrogen-abstraction reactivity might be helpful for assessment of propensity of atoms in the molecule to be preferential targets in the reaction. Polarity of a chemical bond can be seen as distribution of electron density over the participating atoms and expressed as partial atomic charges. Important molecular properties such as dipole moments, polarizability, and, therefore, molecular reactivity depend on effective atomic charges [2].

For the present study, we chose alcohols as the model molecules for the hydrogen-abstraction reactions. We explored an association of known data for reactivity of alcohols in the hydrogen abstraction reaction with partial atomic charges and HOMO energy values calculated from the electronic structures of the molecules.

The aim of the study is to develop a convenient method to evaluate hydrogen-abstraction reactivity of alcohols based on effective atomic charges in the molecule.

2. EXPERIMENTAL METHODS

The *ab initio* calculations were performed with the quantum chemical program GAMESS [3, 4]. The starting geometries were obtained with a conformer search algorithm in the Avogadro 2.0.7.2 program [5]. The conformers of the lowest total energy were used for geometry optimization with a molecular mechanics method in the Avogadro. The obtained geometries were then *ab initio* optimized at the RHF 6-31G(*d,p*) level. The vibrational frequencies were not calculated; therefore, the resulting structures are local minima. The computations were carried out in the gas phase. Figures were generated in McMolPlt [6]. Data on rate constants of alcohol reactivity in the gas phase were taken from the review by Grosjean [8]. We calculated electronic structures at optimized geometry for 17 mono-

functional alcohols and for 13 difunctional alcohols including diols, hydroxyethers and hydroxycarbonyls of total thirty-three alcohols for which kinetic data are listed in the review by Grosjean [8]. We did not calculate the electronic structure of allyl alcohol that is an unsaturated alcohol, as its reaction with the hydroxyl radical is addition. Calculation results on 2-butanol are not included because data on its experimental rate constant are missing in the review. We also excluded CD_3OH . Statistical analysis was performed with the *R* software package. Statistical significance was set at $p = 0.05$.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Partial atomic charges are essential for predicting various aspects of molecular reactivity. For the present study, we employed the Mulliken population analysis with the self-consistent field theory at the Hartree–Fock level using 6-31G(*d,p*) Pople basis set. The basis set is commonly used by many researchers to obtain reliable molecular geometry and energy in small and medium-size molecules. The combination of the procedure for charge density partitioning, choice of the Hamiltonian, and the choice of the basis set showed an agreement of being 2% close to the measured dipole moment of water and the respective charge on the oxygen atom [7].

Reactivity of Alcohols in Hydrogen-Abstraction Reactions. Alcohols preferentially undergo hydrogen abstraction from a C–H bond and to a very small extent from the O–H bond [8]. The hydrogen atom is more easily abstracted from tertiary C–H bonds than from secondary C–H bonds, and it is more easily abstracted from secondary C–H bonds than from primary C–H bonds. Therefore, *t*-butanol that only contains primary bonds reacts with hydroxyl radical more slowly than butan-1-ol. We wanted to see whether the reactivity properties could be related to the calculated molecular characteristics of the tested alcohols.

HOMO Localization and Energy Values. We analyzed energies and configurations of the highest occupied molecular orbitals (HOMO) in the alcohol molecules. The HOMO is the site in the molecule where the utmost frontier electron density is concentrated and is, therefore, the site of greatest nucleophilicity. Characteristics of the HOMO in the molecule are associated with its propensity to undergo preferential hydrogen abstraction by the strongly electrophilic hydroxyl radical. We found that the localization of the HOMO in the monohydric alcohols is similar for all alcohols under the study up to heptan-1-ol. The HOMO is centred on the oxygen atom in the hydroxyl group and incorporates the hydrogen atoms with highest electron density at the carbon atom bonded to the –OH group both in primary alcohols (Fig. 1) and in secondary alcohols (Fig. 2).

In *t*-butanol and other tertiary alcohols, the HOMO is associated with the oxygen atom of the hydroxyl group and the C–C bonds of the most positively charged carbon atom (Fig. 3). In this case, all the C–H bonds in the molecule are primary, and the HOMO does not involve the hydrogen atom with the highest electron density.

In octan-1-ol, the HOMO is spread along the carbon skeleton of the molecule and does not incorporate the –OH group (Fig. 4).

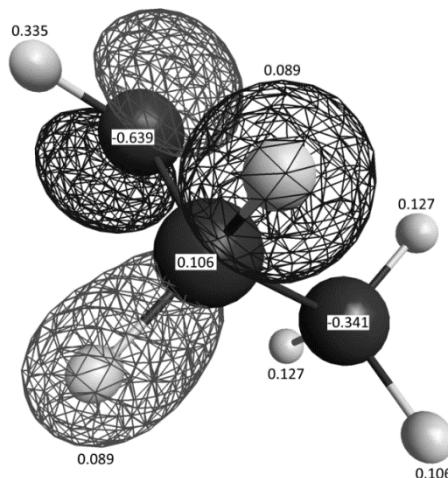


Fig. 1. Mulliken charges and localization of the HOMO in primary alcohols. Ethanol.

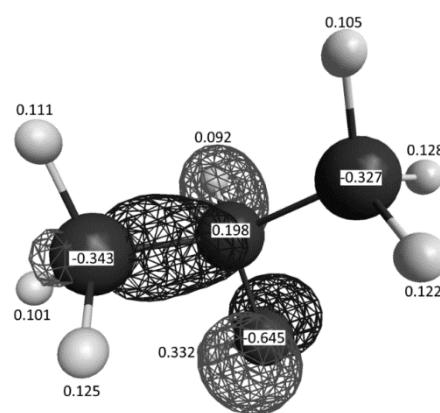


Fig. 2. Mulliken charges and localization of the HOMO in secondary alcohols. Propan-2-ol.

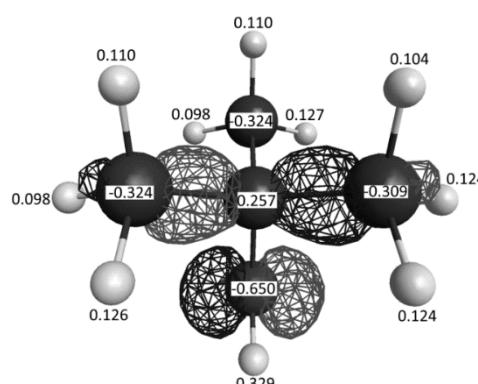


Fig. 3. Mulliken charges and localization of the HOMO in tertiary alcohols. *t*-butanol.

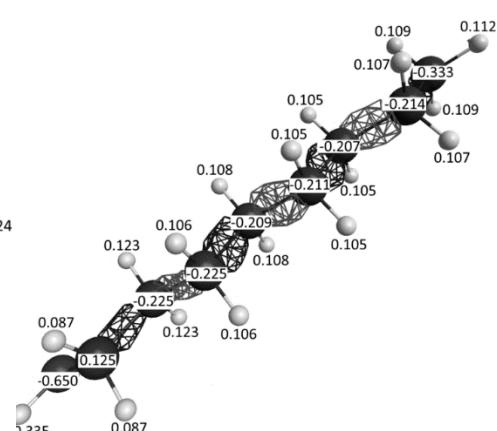


Fig. 4. Mulliken charges and localization of the HOMO in octan-1-ol.

The HOMO in diols is positioned on the both $-\text{OH}$ groups and both sets of hydrogen atoms with the highest electron density at the most positively charged carbon atoms as is in ethane-1,2-diol (Fig. 5) and in 2-hydroxyethylether (Fig. 6).

In the other hydroxyethers, the HOMO is centred on the ether oxygen atom and does not involve the $-\text{OH}$ group, as is in 2-ethoxyethanol (Fig. 7), and the charge of the oxygen atom in the $-\text{OH}$ group can be more negative than that of the ether oxygen.

In hydroxyacetaldehyde, the HOMO is associated with both the carbonyl and hydroxyl oxygen atoms and incorporates the hydrogen with the highest electron density bonded to the carbonyl carbon atom (Fig. 8) that has a high positive charge. However, it does not

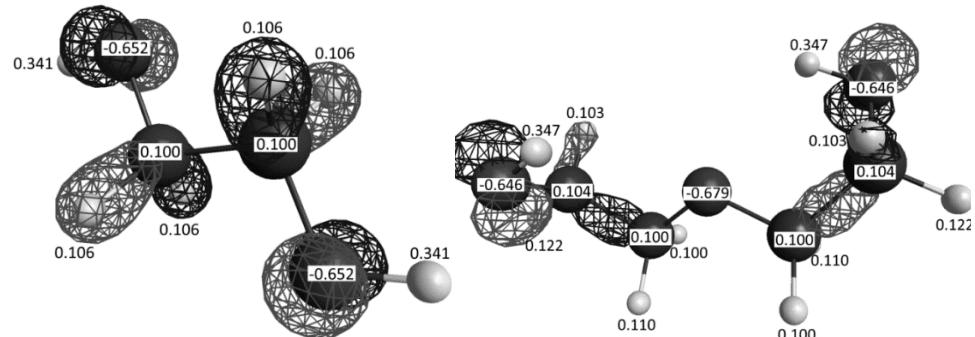


Fig. 5. Mulliken charges and localization of the HOMO in ethane-1,2-diol.

Fig. 6. Mulliken charges and localization of the HOMO in 2-hydroxyethylether.

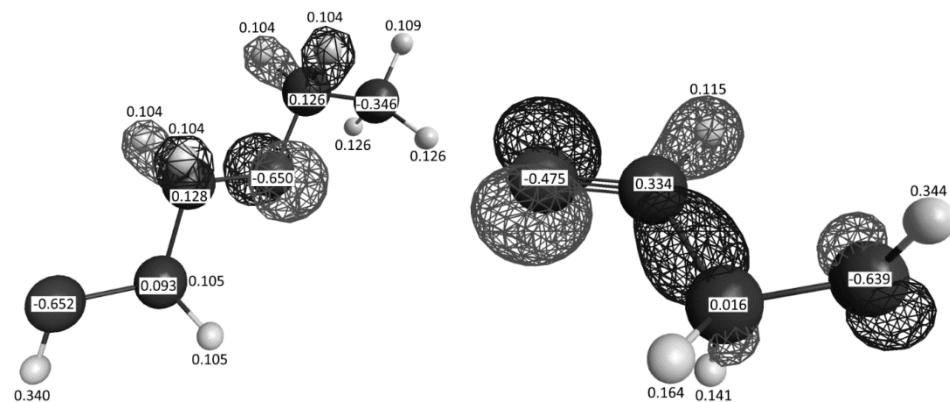


Fig. 7. Mulliken charges and localization of the HOMO in 2-ethoxyethanol.

Fig. 8. Mulliken charges and localization of the HOMO in hydroxyacetaldehyde.

involve the hydrogen atoms in the secondary C–H bonds.

Similarly, such hydrogen atoms in the secondary C–H bonds are not associated with the HOMO in hydroxyacetone.

However, the alcohols, which contain atoms other than carbon, hydrogen and oxygen, have different patterns of the HOMO localization. In 2-chloroethanol, the HOMO is centred on the chlorine atom that is much more positive than the oxygen atom of the –OH group. The hydrogen atoms involved in the HOMO have much lower electron density compared to the hydrogens in the CH_2 group, and the carbon atom associated with the HOMO has a smaller positive charge than that of the CH_2 group. However, hydrogen abstraction in halogenated ethanols occurs predominantly from the CH_2 group [9] that might be explained by the hydrogen bonding of the chlorine and hydrogens at the terminal carbon or by the higher electron density of the hydrogen atoms and more positive charge of the carbon atom in the CH_2 group. Similarly, in 2-(dimethylamino)ethanol, the HOMO is centred on the nitrogen atom that harbours less electron density than the oxygen atom in the hydroxyl group (Fig. 9).

Thus, we found that while, surprisingly, the HOMO is not always centred on the most negatively charged oxygen atom, it is always associated with the most positive carbon in the molecules of the alcohols, which only consist of carbon, hydrogen and oxygen atoms. When the most positive carbon is bonded to hydrogen atoms, they have higher electron density than the other hydrogens in the molecule and are involved in the HOMO.

We did not find any association between the HOMO energy values of the alcohols under the study and their hydrogen abstraction rate

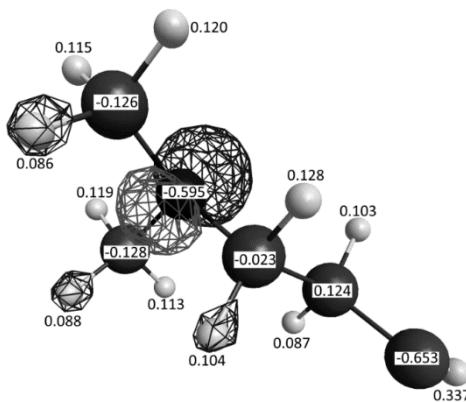


Fig. 9. Mulliken charges and localization of the HOMO in 2-(dimethylamino)ethanol.

constants. The absence of the association can be explained by the multifocal character of hydrogen abstraction as opposed to a specific localization of the HOMO in the alcohol molecule. Indeed, the HOMO energy values seem to depend more on the positions of the functional group than on the number of carbon atoms in the molecule. Thus, the six straight-chain monohydric primary alcohols from ethanol to heptan-1-ol under the study have very similar HOMO energy values: -0.434 and -0.433 Hartree, while the three straight-chain monohydric secondary alcohols from propan-2-ol to hexan-2-ol have HOMO energy values of -0.429 and -0.428 (Table).

We found a strong association of the HOMO energy value and the charge of the most positive C atom associated with the HOMO, with the Pearson correlation coefficient $r = 0.743$ ($p < 0.001$). Interestingly, the association was stronger than that for the charge of the oxygen atom, upon which the HOMO is centred, where the Pearson correlation coefficient is 0.494 ($p = 0.007$). Therefore, the results imply that, in the molecules of alcohols, which only consist of carbon, hydrogen and oxygen, the most positively charged carbon atom has a prominent role in the localization and energy of the HOMO.

Partial Atomic Charges and Reactivity. The poor reactivity of the O–H bond in the hydrogen-abstraction reaction may be related to the polarity of the O–H bond. Along with being stronger and shorter than the C–H bond, the O–H bond is much more polar compared to it; the charge on the oxygen atom is markedly negative and ranges from -0.634 in methanol to -0.669 in 4-hydroxy-4-methylpentan-2-one, with most frequently found charges between -0.649 and -0.652 (Table). The charges on hydrogen atoms in the O–H bond are highly positive and range from 0.329 in *t*-butanol to 0.363 in 4-hydroxy-4-methylpentan-2-one (Table). The negativity of the effective partial charge on the oxygen atom indicates that the electron density is concentrated close to it, and the electron cannot follow the proton in hydrogen abstraction easily.

For easier hydrogen atom transfer from a C–H bond, the electron pair should be closer to the hydrogen atom, thus increasing its electron density. The carbon atom in the bond consequently should have an increased positive charge. Therefore, among the carbon atoms in C–H bonds in the alcohol molecules, we may regard the most positively charged carbon as the principal target for hydrogen abstraction, as indeed we see from the HOMO localization.

We found a remarkably strong relationship between the calculated Mulliken charge of the carbon atom in a C–H bond and its reactivity. For ethanol, the Mulliken charge of 0.106 on C1 in a secondary C–H bond is much more positive than that on C2 in a primary C–H bond (Table), and it is the preferential place for hydrogen abstraction with $80 \pm 15\%$ yield of acetaldehyde [10].

TABLE. Electronic properties of alcohol molecules and kinetic data for the reaction of the alcohols with the hydroxyl radical.

	E_{HOMO}	Charge on O	Charge on H in O–H	Charges on H-bearing carbons			$\text{C}_{\text{P total}}$	Rate constant $10^{-12} \text{ cm}^3 \times \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
				Most positive carbon C_p	In secondary C–H bond	In primary C–H bond		
1. methanol CH_3OH	-0.442	-0.634	0.336	0.97 primary			1.27	0.97 0.93 ± 0.04
2. ethanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-0.434	-0.639	0.335	0.106 1.27			-0.341	2.55 3.33 ± 0.23
3. propan-1-ol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-0.434	-0.647	0.335	0.125 1.33	-0.227	-0.349	3.85 2.37	5.34 ± 0.29
4. propan-2-ol $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	-0.429	-0.645	0.332	1.58 tertiary			-0.327 -0.343	3.84 2.50 5.81 ± 0.34
5. butan-1-ol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-0.433	-0.649	0.335	0.124 1.33	-0.222 -0.228	-0.331	5.12 2.99	8.31 ± 0.63
6. t-butanol $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	-0.424	-0.650	0.329				-0.309 -0.324	3.89 1.43 1.07 ± 0.08
7. pentan-1-ol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	-0.433	-0.649	0.335	0.124 1.33	-0.225 -0.222 -0.212	-0.333	6.41 3.61	10.8 ± 1.1

Continuation TABLE.

	E_{HOMO}	Charge on O	Charge on H in O-H	Charges on H-bearing carbons			$C_p \text{ total}$	$H_N \text{ total}$	Rate constant $10^{-12} \text{ cm}^3 \times \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
				Most positive carbon C_p	In secondary C-H bond	In primary C-H bond			
8. pentan-2-ol $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-0.428	-0.654	0.332	0.213 1.63	-0.211 -0.229	-0.332 -0.346	6.43	3.76	11.8 ± 0.8
9. pentan-3-ol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$	-0.421	-0.653	0.338	0.206 1.61	-0.214 -0.215	-0.337 -0.355	6.44	3.73	12.2 ± 0.7
10. 3-methylbutan-2-ol $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHOHCH}_3$	-0.425	-0.650	0.334	0.212 1.63	-0.133	-0.324 -0.329	6.43	3.76	12.4 ± 0.7
11. cyclopentanol cyclo- [(CH_2) ₄ $\text{CH}]OH$	-0.423	-0.650	0.332	0.179 1.51	-0.222	-0.345	6.54	3.88	10.7 ± 0.7
12. hexan-1-ol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	-0.433	-0.649	0.335	0.124 1.33	-0.205 -0.214	-0.333	7.68	4.23	12.4 ± 0.7
13. hexan-2-ol $\text{CH}_3\text{CHOH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	-0.428	-0.655	0.332	0.213 1.63	-0.213 -0.214	-0.333 -0.346	7.70	4.37	12.1 ± 0.7

Continuation TABLE.

	E_{HOMO}	Charge on O	Charge on H in O-H carbon C _p	Charges on H-bearing carbons			C_p^{total}	Rate constant $10^{-12} \text{ cm}^3 \times$ $\text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
				Most positive	In secondary C-H bond	In primary C-H bond		
14. heptan-1-ol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$	-0.433	-0.649	0.335	0.124 1.33	-0.207 -0.209	-0.333	8.95	4.85 13.6 ± 1.3
15. 2,4-dimethylpentan-2-ol $(\text{CH}_3)_2\text{COHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-0.416	-0.652	0.330	-0.140 0.72	-0.181 -0.225	-0.309 -0.321	7.73	3.30 11.4 ± 3.0
16. 3,5-dimethylhexan-3-ol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-0.412	-0.658	0.329	-0.138 0.73	-0.186 -0.216	-0.310 -0.321	9.04	3.88 13.6 ± 3.6
17. octan-1-ol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$	-0.430	-0.650	0.335	0.125 1.33	-0.207 -0.209	-0.333 -0.326	10.22	5.47 14.4 ± 1.5
18. hydroxyacetaldehyde HOCH_2CHO	-0.415	-0.639	0.344	0.334 2.16	0.016	2.72	3.20	10.0

Continuation TABLE.

	E_{HOMO}	Charge on O	Charge on H in O-H	Charges on H-bearing carbons			C_p^{total}	H_N^{total}	Rate constant $10^{-12} \text{ cm}^3 \times \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
				Most positive carbon C_p	In secondary C-H bond	In primary C-H bond			
19. hydroxyacetone $\text{CH}_3\text{C(O)CH}_2\text{OH}$	-0.400	-0.641	0.342	0.028	-0.401		2.81	1.47	3.0 ± 0.3
20. 4-hydroxy-4-methylpentan-2-one $\text{CH}_3\text{C(O)CH}_2\text{COH(CH}_3)_2$	-0.406	-0.669	0.363	-0.314 0.49			-0.310 -0.337 -0.415	5.43 1.83	4.0 ± 1.2
21. ethane-1,2-diol $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-0.434	-0.652	0.341	0.100 1.26 0.100			2.56	2.52	7.7 ± 1.1
22. propane-1,2-diol $\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_3$	-0.429	-0.652	0.341	0.194 1.56	0.110	-0.351	3.88	3.30	12 ± 1
23. 2-hydroxyethyl ether $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-0.437	-0.646 -0.646 -0.679	0.347 0.347 (ether)	0.104 1.27 0.104	0.100 0.100		5.14	5.06	30 ± 2
24. 2-methoxyethanol $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-0.417	-0.652	0.341	0.123 1.23	0.094	-0.005	3.82	3.56	12.5 ± 0.7
25. 2-ethoxyethanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-0.414	-0.652 -0.650 (ether)	0.340	0.128 1.34 0.126 0.093		-0.346	5.10	4.37	18.7 ± 2.0

Continuation TABLE.

	E_{HOMO}	Charge on O	Charge on H in O-H	Charges on H-bearing carbons				C_P^{total}	Rate constant $10^{-12} \text{ cm}^3 \times \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
				Most positive carbon C_P	In secondary C-H bond	In primary C-H bond	H_N^{total}		
26. 2-butoxyethanol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-0.429	-0.649	0.349	0.130	-0.214	-0.335	7.69	5.56	23.1 ± 0.9
		-0.661 (ether)		1.35	-0.230				
				0.106					
				1.28					
				0.102					
				1.27					
				all					
27. 3-ethoxypropan-1-ol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$	-0.413	-0.652	0.335	0.127	0.120	-0.345	6.40	4.98	22.0 ± 1.3
		-0.640 (ether)		1.34	0.114				
					-0.244				
28. 3-methoxybutan-1-ol $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-0.404	-0.650	0.336	0.204	0.098	-0.335	5.16	4.90	23.6 ± 1.6
		-0.645 (ether)		1.60	-0.227				
29. 2-(dimethylamino)ethanol $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-0.348	-0.644	0.337	0.124	-0.023	-0.126	5.12	3.78	90 ± 20
				1.33		-0.128			
30. 2-chloroethanol $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-0.434	-0.653	0.345	0.114	-0.298		2.83	1.81	1.4 ± 0.1
				1.30					

In secondary alcohols, the increased positive charge on the carbon atom in the tertiary C–H bond makes the hydrogen atom easier to be abstracted. In propan-2-ol, the Mulliken charge on C_2 is 0.198 (tertiary C–H bond), and it is the favoured place for hydrogen abstraction, forming acetone as the major product of the reaction [11]. Consistently, *t*-butanol that is a tertiary alcohol containing all primary C–H bonds with markedly negative charges on the carbon atoms (Table) has a rate constant of 1.07, comparable to the rate constant of methanol and much smaller than that of butan-1-ol. For hydroxyacetaldehyde, hydrogen abstraction proceeds mostly from the carbonyl carbon [12], being responsible for 78% of its hydrogen abstraction reactivity [13]. The charge on the carbonyl carbon is a strongly positive 0.334. Both hydroxyacetaldehyde and ethanol contain two carbon atoms but the hydrogen-abstraction rate constant for hydroxyacetaldehyde is three times higher than that for ethanol (Table) that is consistent with the significantly different charges on respective C1 atoms. Similarly, ethane-1,2-diol contains two carbon atoms, which are bonded to the hydroxyl groups and have markedly positive charges of 0.100. The hydrogen abstraction is thus strongly favoured at the both carbon atoms in ethane-1,2-diol, and the rate constant of the reaction is about two times higher than that of the ethanol (Table).

The charges on the carbon atoms in C–H bonds demonstrate great variability, ranging from a very negative –0.415 in a primary C–H bond of 4-hydroxy-4-methylpentan-2-one to a strongly positive 0.213 in the tertiary C–H bond in pentan-2-ol (Table).

For convenient evaluation of the effect of the partial charge of the carbon atom on its reactivity in the hydrogen-abstraction reaction, we introduce an index of carbon positivity, $C_p = 10^x$, where x is the effective partial charge on the carbon atom. Thus, for ethanol, we obtain carbon positivity indices of 1.28 and 0.46 for the carbon atoms in the secondary and primary C–H bonds, respectively. The C_p for the most reactive C_2 in propan-2-ol is 1.58, while the less reactive terminal carbons have C_p of 0.45 and 0.47.

With an increase of the number of carbon atoms where hydrogen abstraction is possible, the OH-reaction rate constants increase for the homologous series from methanol to octan-1-ol [14, 15]. For the multifocal hydrogen abstraction, the reactivity of the molecule depends not only on the charge of the most positively charged atom, but on the charges of all other carbon atoms in C–H bonds as well. For the alcohols in the study, we calculated $C_{p\ total}$ values, which are the sums of C_p of all carbon atoms in the molecule (Table). While for compounds with same number of carbon atoms the $C_{p\ total}$ reflects the different positivity of carbon atoms, as is in butan-1-ol and *t*-butanol or in ethanol and hydroxyacetaldehyde, with an increase of

the carbon chain length, the $C_{P\ total}$ indicates the combined effect of the positive charge of the carbon atom favoured in hydrogen abstraction and the increased number of atoms where the abstraction can occur. Excluding the results for 2-chloroethanol and 2-(dimethylamino)ethanol, which contain atoms other than carbon, hydrogen and oxygen, we found a highly significant correlation of the $C_{P\ total}$ and rate constants, with the Spearman's correlation coefficient of 0.939 ($p < 0.01$). Figure 10 shows the strong association of the $C_{P\ total}$ and the rate constants for the tested alcohols.

The relationship is exceptionally good for the monohydric alcohols, diols, hydroxyacetaldehyde and hydroxyketones tested under the study. Thus, the sum of all carbon positivity indices in the alcohol molecule that consists of carbon, hydrogen and oxygen exhibits a powerful association with its reactivity in hydrogen-abstraction reactions.

It may be assumed that the most positively charged carbon atom is bound to the hydrogen atom with the highest electron density, and the charges of hydrogen atoms differ for primary, secondary or tertiary bonds. Within the molecule, the hydrogen atom with the smallest positive charge is indeed bound to the most positive carbon. However, across the tested molecules, the charges of hydrogens in primary, secondary and tertiary C-H bonds show a significant overlap. The charges on the hydrogen atoms in secondary C-H bonds range from 0.086 in propan-1-ol to 0.164 in hydroxyacetaldehyde. Primary C-H bonds are least reactive in hydrogen abstraction within the molecule, the charge range is, however, not very different from that for the secondary bonds and spans from 0.093 in methanol to 0.149 in hydroxyacetone. The charges on hydrogen at-

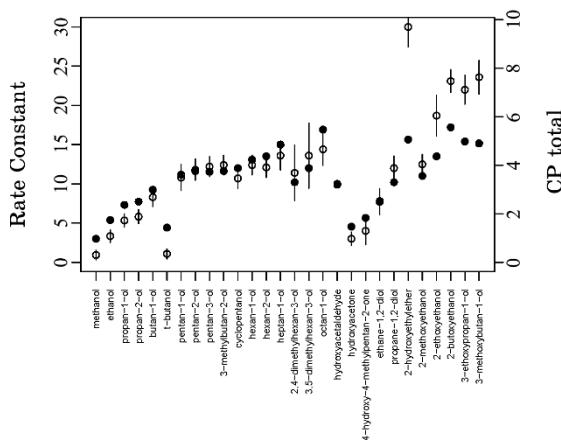


Fig. 10. Association of the sums of all carbon positivity indices $C_{P\ total}$ (gray dots) and the rate constants (black dots) for the tested alcohols.

oms in tertiary C–H bonds, which are most reactive in hydrogen abstraction, range from 0.088 to 0.122. Thus, the charges of the hydrogen atoms in the C–H bonds are less variable than those of the carbon atoms are, and do not show significant differences between the types of bonds. We averaged the charges on the hydrogen atoms bonded to the same carbon atom. For instance, the charges on the hydrogen atoms of 0.127, 0.106 and 0.127 bonded to the terminal carbon atom in ethanol (Fig. 1) have the average value of 0.120. Then, we transformed the averaged charge as the index of hydrogen negativity, $H_N = 1/x$, where x is the averaged charge of all hydrogens bonded to the same carbon atom. In this way, the smallest positive charge on the hydrogen atom in the molecule reflects the greatest propensity of the atom to be abstracted by the hydroxyl radical. We calculated the sums of the obtained values $H_{N\ total}$ for all carbon-bonded hydrogen atoms in the alcohol molecules (Table). The resulting indices show a strong relationship with the rate constants, with the Spearman's correlation coefficient of 0.693 ($p < 0.01$). The relationship is nonetheless weaker than that for the $C_{P\ total}$ indices for the carbon atoms in the molecules.

Linear Regression. We found that the $C_{P\ total}$ indices and the $H_{N\ total}$ indices had a highly significant linear relationship with the rate constants of the alcohols under the study. The coefficient of determination $r^2 = 0.873$; the correlation coefficient $r = 0.935$. While the present study is not aimed at the prediction of rate constants of alcohols in the hydrogen-abstraction reaction, it can be seen that the $C_{P\ total}$ of the hydrogen-bearing carbons and/or the $H_{N\ total}$ of the carbon-bonded hydrogens in the alcohol molecule may be valuable easy obtainable factors for prediction of rate constants using a QSAR approach. The $C_{P\ total}$ index is related to the sum of partial reactivities of each carbon in C–H bonds. Likewise, the group additivity method for prediction of rate constants regards the overall rate constant of a specific organic molecule as the sum of partial rate constants of each of its reactive sites [16]. In a QSAR study by Monod and Doussin, OH-oxidation rate constants of aliphatic organic compounds were estimated using the sum of the hydrogen-abstraction kinetic rates of each H-bearing function [17]. In the study, the partial rate constants were modulated with α - and β -neighbouring functions to account for the effect of the neighbouring atoms. In our study, the partial atomic charges on carbon atoms intrinsically reflect the effect of neighbouring atoms and thus do not need additional modulation. A QSAR study by Hatipoglu and Cinar reported a linear relationship between the logarithms of the rate constants of five straight-chain primary alcohols from methanol to pentan-1-ol, the HOMO energies, and the sums of Mulliken charges of the alpha carbon atom and the hydrogen atoms bonded to

it [18]. While the study also found most positively charged carbon atoms to be preferential sites for hydrogen abstraction, the approach does not account for the multifocal nature of the reaction that cannot be explained by the reactivity of the single site at the alpha carbon. Therefore, the $C_{P\ total}$ index is a potent predictor of the overall reactivity of alcohols in hydrogen-abstraction reactions. It accounts for the contribution of each H-bearing carbon atom to the reactivity. It also reflects the effects of neighbouring groups for each of the carbons and thus can be used for heterofunctional compounds.

4. CONCLUSIONS

The principal conclusions of the present study are as follow.

1. A mechanistic interpretation of hydrogen abstraction as a homolytic bond fission strongly effected by the polarity of the bond can help understand reactivity of alcohols in the hydrogen abstraction reaction.
2. The HOMO localization and energy are more strongly associated with the charge of the most positively charged carbon atom than with the charge of the oxygen atom, upon which the HOMO is centred. The calculated Mulliken charges on carbon atoms are related to the bond polarity and strongly associate with the propensity of the C–H bond to undergo hydrogen abstraction.
3. The positivity index C_p reliably reflects hydrogen-abstraction reactivity of the C–H bond in alcohols that do not contain atoms other than carbon, hydrogen and oxygen. The largest C_p in the molecule indicates the dominant channel for hydrogen abstraction in most cases.
4. The sum of all positivity indices $C_{P\ total}$ is strongly associated with the rate constant of the alcohol in hydrogen-abstraction reactions and reflects a combined effect of the reactivity of the dominant hydrogen-abstraction channel and the number of the H-bearing carbon atoms in the molecule, accounting for the multifocal character of the reaction. $C_{P\ total}$ is a potent predictor of reactivity of alcohols in the hydrogen-abstraction reaction.

REFERENCES

1. W. Sun, L. Yang, L. Yu, and M. Saeys, *J. Phys. Chem.*, **A113**: 7852 (2009); <https://doi.org/10.1021/jp8090792>.
2. D. C. Young, *Computational Chemistry. A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems* (New York: Wiley-Interscience: 2001), p. 99.
3. M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon,

- J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, and J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, **14**: 1347 (1993); <https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>.
4. M. S. Gordon and M. W. Schmidt, *Advances in Electronic Structure Theory: GAMESS a Decade Later*. In: *Theory and Applications of Computational Chemistry: the First Forty Years* (Eds. C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, and G.E. Scuseria) (Amsterdam: Elsevier: 2005), p. 1167.
 5. M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, and G. R. Hutchison, *J. Cheminform.*, **4**: 17 (2012); <https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>.
 6. B. M. Bode and M. S. Gordon, *J. Mol. Graphics Mod.*, **16**: 133 (1998); [https://doi.org/10.1016/S1093-3263\(99\)00002-9](https://doi.org/10.1016/S1093-3263(99)00002-9).
 7. F. Martin and H. Zipse, *J. Comput. Chem.*, **26**, No. 1: 97 (2005); <https://doi.org/10.1002/jcc.20157>.
 8. D. Grosjean, *J. Braz. Chem. Soc.*, **8**, No. 4: 433 (1997); <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50531997000500002>.
 9. J. A. Seetula, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**: 3807 (2000); <https://doi.org/10.1039/B001350L>.
 10. W. P. L. Carter, K. R. Darnall, R. A. Graham, A. M. Winer, and J. N. Pitts Jr., *J. Phys. Chem.*, **83**: 2305 (1979); <https://doi.org/10.1021/j100481a001>.
 11. T. Ohta, H. Bandow, and H. Akimoto, *Int. J. Chem. Kinet.*, **14**, No. 2: 173 (1982); <https://doi.org/10.1002/kin.550140207>.
 12. R. Atkinson and S. M. Aschmann, *Environ. Sci. Technol.*, **29**: 528 (1995); <https://doi.org/10.1021/es00002a032>.
 13. H. Niki, P. D. Maker, C. M. Savage, and M. D. Hurley, *J. Phys. Chem.*, **91**, No. 8: 2174 (1987); <https://doi.org/10.1021/j100292a038>.
 14. T. J. Wallington and M. J. Kurylo, *Int. J. Chem. Kinet.*, **19**, No. 11: 1015 (1987); <https://doi.org/10.1002/kin.550191106>.
 15. L. Nelson, O. Rattigan, R. Neavyn, H. Sidebottom, J. Treacy, and O. J. Nielsen, *Int. J. Chem. Kinet.*, **22**, No. 11: 1111 (1990); <https://doi.org/10.1002/kin.550221102>.
 16. E. S. C. Kwok and R. Atkinson, *Atmos. Environ.*, **29**: 1685 (1995); [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)00069-B](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00069-B).
 17. A. Monod and J. F. Doussin, *Atmos. Environ.*, **42**: 7611 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.06.005>.
 18. A. Hatipoglu and Z. Cinar, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, **631**: 189 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(03\)00248-3](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(03)00248-3).

PACS numbers: 81.05.ub, 81.16.Fg, 87.16.dp, 87.16.dr, 87.16.Tb, 87.19.Ff, 87.19.rj

Динаміка скорочення *musculus soleus* щурів за хронічної алкоголізації та терапевтичної дії водорозчинних C₆₀-фуллеренів

Д. М. Ноздренко¹, О. П. Мотузюк², К. І. Богуцька¹, В. Л. Осецький¹,
Ю. І. Прилуцький¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вулиця Володимирська, 64,
01601 Київ, Україна

²Східноєвропейський національний університет ім. Лесі Українки,
просп. Волі, 13,
43025 Луцьк, Україна

Досліджено вплив біосумісних та біодоступних наноструктур, — C₆₀-фуллеренів, — на динаміку скорочення *musculus soleus* в алкоголізованих щурів. Зокрема, у піддослідних тварин погіршується ефективність частотної сумації тетанічних скорочень м'яза, що призводить до появи флюктуаційних компонент на тлі утримання силою свого максимального рівня. Водночас, застосування водорозчинних C₆₀-фуллеренів як потужніх антиоксидантів у загальній дозі 5 мг/кг виявилося найефективнішим у терапії треморних флюктуацій силових відповідей м'яза.

The effect of the biocompatible and bioavailable nanostructures, C₆₀ fullerenes, on the contraction dynamics of *musculus soleus* in alcoholised rats is studied. In particular, in experimental animals, the efficiency of frequency summation of tetanic contractions of muscle is deteriorated that leads to the appearance of fluctuation components against the background of retaining of its maximum level by force. At the same time, the usage of water-soluble C₆₀ fullerenes as the powerful antioxidants in a total dose of 5 mg/kg proves to be the most effective in the therapy of tremor fluctuations of muscle force responses.

Исследовано влияние биосовместимых и биодоступных наноструктур, — C₆₀ фуллеренов, — на динамику сокращения *musculus soleus* у алкоголизированных крыс. В частности, у подопытных животных ухудшается эффективность частотной суммации тетанических сокращений мышцы, что приводит к появлению флюктуационных компонент на фоне удержания силой своего максимального уровня. В то же время, применение водорастворимых C₆₀-фуллеренов как мощных антиоксидантов в общей дозе 5 мг/кг оказалось наиболее эффективным в терапии треморных флюктуаций силовых всплесков мышц.

пии трепорных флюктуаций силовых ответов мышцы.

Ключові слова: C₆₀-фуллерен, *musculus soleus*, скорочення–розвідлення м'яза, алкогольна міопатія.

Key words: C₆₀ fullerene, *musculus soleus*, contraction–relaxation of muscle, alcoholic myopathy.

Ключевые слова: C₆₀-фуллерен, *musculus soleus*, сокращение–расслабление мышцы, алкогольная миопатия.

(Отримано 14 березня 2019 р.)

1. ВСТУП

Алкогольна міопатія розвивається незалежно від інших проявів алкогольної хвороби — захворювання, під час якого тривала алкогольна інтоксикація призводить до появи характерних структурних змін в органах і системах організму [1]. Пошкодження м'язових волокон супроводжується рабдоміолізом міоцитів упродовж декількох днів, значно підвищується рівень креатинфосфокінази у плазмі крові, виникає набряк м'язів, міоглобінурія, гострий некроз і навіть руйнування м'язів [2]. Загальна втрата м'язової маси може становити понад 30% [1]. Водночас запускаються компенсаторні механізми регенерації пошкоджених волокон [2], які є найбільш ефективними після відмови від вживання алкоголю. Втім, такі відновлення відбуваються вкрай повільно.

Алкогольну міопатію розглядають як багатофакторний синдром, під час якого запускається послідовність патологічних реакцій і механізмів, які ведуть до розвитку алкогольних міодистрофій різного ступеня тяжкості. Етанол здатний безпосередньо взаємодіяти з мембраними структурами міозитів [3] і призводити до порушення функцій ферментних систем сарколеми, зокрема зниження активності для Na⁺/K⁺-АТФ-ази [4] та підвищення для Ca²⁺-АТФ-ази [5]. Порушення цілісності мембраних структур поряд з підвищенням активності Ca²⁺-АТФ-ази призводить до зміни гомеостазу кальцію та порушення скорочувальної функції м'язів. Етанол і його похідні сприяють розвитку окисного стресу, наслідком чого є продукція активних форм кисню (АФК) і подальша редукція клітинних механізмів захисту [6], зміна стану мембрани у м'язах [7] і пошкодження структурних білків, ДНК і РНК [8]. Виражена гіперпродукція вільних радикалів у мікросомальній системі органел впливає на процес окиснення жирних кислот і підвищує перекисне окиснення ліпідів (ПОЛ). Виявлений підвищений вміст сполук холестеролу у *musculus soleus* щурів є маркером окисного стресу для скелетних м'язів, що свід-

чить про пошкодження сарколеми та пов'язаних з нею білків [9].

Отже, алкогольна міопатія — це доволі складний і багатокомпонентний процес, у патогенезі якого ключову роль відіграє міотоксичний вплив алкоголю, що пошкоджує м'язи на різних ультраструктурних і системних рівнях їхньої організації.

Важливим питанням наразі залишається відсутність ефективної терапії патологічних станів організму за дії етанолу. Триває пошук нових агентів для профілактики та терапії хронічного алкоголізму, що виступає комплексним патологічним явищем, наслідки якого значною мірою стосуються й м'язової системи.

Здатність C₆₀-фуллеренів та їх похідних ефективно інактивувати АФК вперше було продемонстровано Krusic та ін. [10]. Водорозчинний C₆₀-фуллерен проявляє потужнішу дію, ніж природній антиоксидант — вітамін Е, щодо попередження розвитку ПОЛ, запобігаючи ушкодженню цілісності мембрани, і таким чином сприяє підтримці трансмембранного потенціялу [11]. Встановлено, що C₆₀-фуллерени здатні виявляти дозозалежний захисний ефект проти окисно-апосередкованої травми. Так, захисний ефект фуллеренолу C₆₀(OH)₂₄ вивчали *in vivo* у дозах 25, 50 і 100 мг/кг після хронічної доксорубіцин-індукованої кардіо- та гепатотоксичності у щурів з колоректальним раком порівняно з добре відомим антиоксидантом — вітаміном С (100 мг/кг) [12]. За допомогою біохемічних і фізіологічних методик показано, що фуллеренол виявляє протекторну активність у тканинах серця та печінки. При цьому низькі дози виявляють більш ефективний захисний ефект, що, ймовірно, зумовлено тим, що високі дози повільніше всмоктуються з кишечника.

Отже, застосування біосумісних водорозчинних C₆₀-фуллеренів з урахуванням виражених у них антиоксидантних властивостей і відсутності даних про викликані ними гострі та хронічні інтоксикації відкриває нові можливості у терапії та профілактиці алкогольної міопатії.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для одержання водорозчинних C₆₀-фуллеренів було застосовано методу, яка ґрунтуються на переведенні цих молекул з толуолу у воду з подальшим обробленням ультразвуком. Для цього змішували насычений розчин чистого C₆₀-фуллерену в толуолі (чистота > 99,5%), де його концентрація відповідає максимальній розчинності $\leq 2,9$ мг/мл, та однакового об'єму дистиллят у відкритому стакані. Дві утворені водні фази піддавали дії ультразвуку. Процедуру виконували до повного випаровування толуолу та набуття водною фазою живого забарвлення [13, 14] (рис. 1).

Для дослідження були використані щури-самці лінії *Wistar* масою у 140–150 г. Тварини, відіbrane для експерименту, були



Рис. 1. Водний колоїдний розчин C_{60} -фуллеренів (0,15 мг/мл).¹

розділені на три експериментальні групи: інтактні тварини, алкоголязовані тварини за ентерогастрального введення 40% етилового спирту у дозі 2 мг на 100 г ваги тварини (один раз на день упродовж 30 днів), алкоголязовані тварини за ентерогастрального введення водорозчинного C_{60} -фуллерену у дозі 1 мг/кг (один раз на день упродовж 5 останніх днів експерименту).

Для дослідження був обраний камбалоподібний м'яз (*musculus soleus*) — повільний м'яз з аеробним метаболізмом. Повільні волокна є більш залежними від окисного фосфорилювання, а, отже, є чутливішими до руйнівної дії вільних радикалів, продукція яких ініціюється алкогольною міопатією.

При підготовці до експерименту анестезію здійснювали внутрішньочеревним введенням нембуталу (40 мг/кг). Стандартна підготовка поряд з вищезазначеними заходами включала канюлювання (*a. carotis communis sinistra*) для введення фармпрепаратів і міряння тиску, трахеотомію, ламінектомію на рівні поперекового відділу спинного мозку. Камбалоподібний м'яз щура звільняли від оточуючих тканин, у дистальній частині перерізали його сухожильну частину упоперек. Для підготовки до модульованої стимуляції еферентів у сегментах L7-S1 перерізали вентральні корінці безпосередньо у місцях їхнього виходу зі спинного мозку.

Силу скорочення м'яза вимірювали за допомогою системи тензодатчиків, до передньої частини яких приєднувався сухожилок досліджуваного м'яза [15]. Для формування стимулювальних сигналів використовували програмовані генератори сигналів спеціальної форми. Дослідження динаміки м'язового скорочення проводили за активації м'яза з використанням методи модульованої стимуляції еферентів. П'ять філаментів перерізаних вентральних корінців закріплювали на стимулювальних електродах і за допомогою спеціального пристрою здійснювався циклічний розподіл послідовності стимулів по філаментах. Розподілена стимуляція уможливлювала одержувати монотонне й однорідне скорочення м'яза на невисоких частотах стимуляції окремих філаментів. Стимуляцію еферентів у сегментах L7-S1 здійснювали електричними імпульсами тривалістю у 2 мс, сформованими за допомогою генератора імпульсів, керованого АЦП, через платинові електроди. Характеристики стимулювального сигналу задавали програмно та передавали з комплексу АЦП-ЦАП на генератор. Контроль

зовнішнього навантаження на м'яз здійснювали за допомогою системи механостимуляторів. Збурення навантаження здійснювали лінійним електромагнетним двигуном.

Інтегровану потужність м'яза розраховували як загальну площину, яку описувала силова крива, та представляли у відсотках від контрольних значень непошкодженого м'яза, яку брали за 100%. Цей маркер є показником загальної працездатності м'яза за застосованих стимуляційних пулів. Його аналіза уможливлює оцінити м'язову активність у системі рівноваги «сила–зовнішнє навантаження», що є фізіологічним аналогом працездатності м'язової системи загалом, тобто визначає роботу, яку може виконати м'яз за одиницю часу за умов експерименту [16].

Статистичне оброблення результатів досліджень проводили за методами варіаційної статистики за допомогою програмного забезпечення Origin 8.0.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

У першій серії експериментів було проведено стимуляцію *musculus soleus* щурів електричними імпульсами тривалістю у 2, 3, 4 та 5 с 30 послідовними пулами стимуляції з періодом релаксації у 3 хв. Слід зауважити, що у нативних м'язах достовірні зміни м'язового скорочення не відбуваються упродовж 1–2 год. У випадку алкогольної міопатії спостерігали зменшення максимальних значень сили скорочення як зі збільшенням тривалості стимуляційного сигналу, так і кількості викликаних послідовних скорочень (рис. 2). Силова відповідь пошкодженого м'яза упродовж усього експерименту зменшувалася та після 30 подразнень складала 32, 29, 12 і 2% від контрольних значень, відповідно, при подразненнях упродовж 2, 3, 4 і 5 с (рис. 2, а). Варто особливо зауважити з приводу присутності треморних складових на фазі утримання силою свого максимального рівня. Плавне падіння сили за стимуляції імпульсами у 2 с переходить у хаотичну флюктуаційну зміну м'язової відповіді за стимуляції упродовж 4 і 5 с. У цьому випадку практично неможливо розділити стаціонарну та динамічну фази скорочення внаслідок високоамплітудних флюктуацій сили скорочення. Після 30 хв. стимуляції тривалістю у 6 с м'яз переходить у фізіологічну ригідність, не відповідаючи зміною силової відповіді на стимуляційний сигнал.

За використання C_{60} -фуллереною терапії показники силової відповіді м'яза склали 59, 53, 47 та 31% від контрольних значень, відповідно, при подразненнях упродовж 2, 3, 4 та 5 с (рис. 2, б). Важливо підкреслити значне зменшення треморних флюктуаційних компонент м'язового скорочення на всіх застосованих стимуляційних пулах, а також відсутність зростання їх зі збільшеннем тривалості стимуляції.

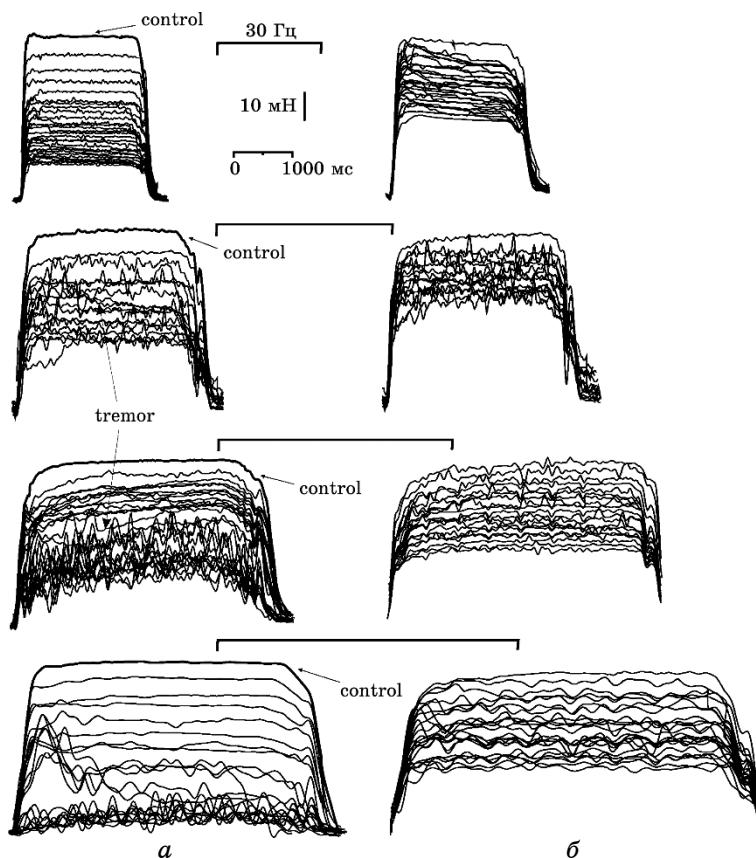


Рис. 2. Зміна сили скорочення *musculus soleus* алкоголізованих щурів (а) і за терапії водним колоїдним розчином C_{60} -фуллеренів (б) при застосуванні модульованої електростимуляції упродовж 2, 3, 4 і 5 с (час релаксації — 3 хв.); control — контрольні значення сили скорочення.²

шенням часу стимуляції. За стимуляції максимальними часовими пулами (6 с) м'яз продовжував генерувати силу, не переходячи у стан ригідності упродовж усього експерименту.

Внаслідок присутності треморних компонент при скороченні пошкоджених м'язів зміна максимальних показників силової відповіді не може виступати ефективним критерієм оцінювання зміни силової відповіді м'язів. Тому для аналізи силової відповіді м'язів алкоголізованих щурів розрахували інтегровану потужність м'яза (рис. 3). Видно, що має місце швидке падіння інтегрованої потужності м'яза та вихід її на стаціонарний рівень (25, 20 і 17% від норми) вже на 15-ту хв. експерименту за стимуляційного подразнення тривалістю у 2, 3 і 4 с (рис. 3, а), а також повільне спадання сили, що наближається до нуля при стимуля-

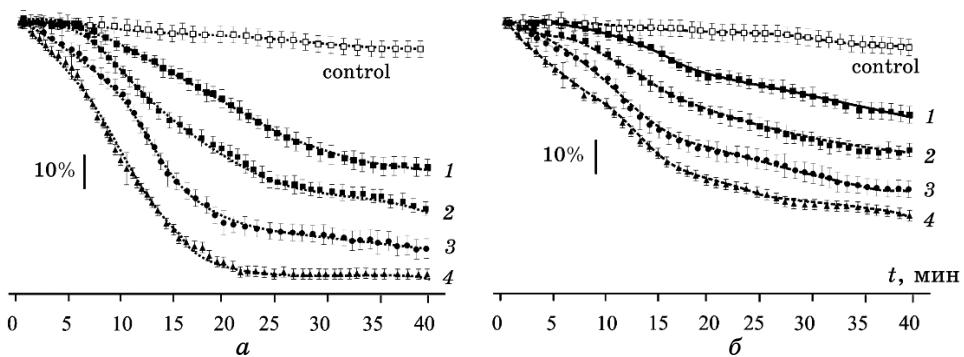


Рис. 3. Зміна інтегрованої потужності *musculus soleus* алкоголізованого щура (а) та за терапії водним колоїдним розчином C_{60} -фуллеренів (б) залежно від часу стимуляції: 1, 2, 3, 4 — тривалість імпульсу у 2, 3, 4 та 5 с відповідно; control — контрольні значення інтегрованої потужності м'яза.³

ції впродовж 5 с. Водночас C_{60} -фуллеренова терапія збільшувала силову відповідь м'яза та величину його інтегрованої потужності (рис. 3, б). Зменшення інтегрованої потужності м'яза склало 23, 31, 39 і 45%, відповідно, при стимуляції впродовж 2, 3, 4 і 5 с.

Важливо зазначити відмінність у часовому розвитку процесу зменшення силової відповіді: стрімке пониження інтегрованої потужності вже у першій половині експерименту до своїх мінімальних значень і повільне зменшення до 50% рівня від контролю за C_{60} -фуллереною терапією.

Одним з наслідків хронічного вживання алкоголю є дисфункція мітохондрій [17], внаслідок чого продукується ще більше вільних радикалів [18]. Окрім того, алкоголь та ацетальдегід є потужними інгібіторами синтези м'язового білка.

Зменшення силової відповіді може бути пов'язане зі зменшенням кількості поперечних актин-міозинових містків, залучених до скорочення, або зменшенням сили їхнього зв'язку. Кількість містків, насамперед, зумовлено концентрацією іонів Кальцію у міоплазмі й енергетичним забезпеченням скорочення [19]. Головним депо Ca^{2+} у скелетних м'язах є саркоплазматичний ретикулум (СР). Саме він забезпечує вихід Кальцію у цитозоль після надходження потенціялу дії, що забезпечує взаємодією міозину й актину [20]. Як зазначалося вище, за порушень міоцитів, індукованих алкоголиною міопатією, зростає кількість цитозольного Ca^{2+} . Внаслідок цього підвищується проникність СР для іонів Ca^{2+} та одночасно зменшується швидкість їх акумуляції. Можна припустити, що надлишок Ca^{2+} призводить до порушення механізмів Ca^{2+} -опосередкованої функціональної сигнализації, а саме, пригнічення здатності Ca^{2+} зв'язуватися з тропоніном-С, від чого

і залежить швидкість молекулярної взаємодії актину та міозину [21]. Коливання рівнів вільного Ca^{2+} у міоцитах є ключовим чинником скорочення–розслаблення м'яза [22] та загалом впливає на кінетику розвитку сили. Водночас, для процесу вивільнення іонів Ca^{2+} із СР має значення виснаження запасів глікогену у скелетних м'язах [23], внаслідок чого порушуються механізми ресинтези АТФ. Нестача АТФ, яка може бути спричинена дефіцитом креатинфосфокіназного шляху або накопиченням недоокиснених продуктів під час гліколізи, призводить до зміщення рівня рН саркоплазми у бік закиснення, що, в свою чергу, гальмує активність гліколітичних ферментів і спричиняє швидкий розвиток м'язової втоми під час експерименту. Інактивація C_{60} -фуллеренами основних чинників цього патологічного процесу, — АФК, — сприяє зменшенню дисфункції динамічної м'язової відповіді. Відомо [24], що характер розвитку описаних патологічних процесів у швидких і повільних м'язах ідентичний. Отже, виявлені кінетичні ефекти на повільних *musculus soleus* мають поширюватися і на швидкі м'язові волокна, для яких ефекти точного позиціонування мають важливe практичне значення.

За терапевтичної дії C_{60} -фуллеренів (одноразова доза 1 мг/кг) спостерігається зменшення часу, потрібного для досягнення максимальної сили скорочення на 10–12% (рис. 2, б), що у випадку алкогользованих м'язів сприяє якіснішій реалізації мотонейронами пулів активності, які кодують цілеспрямований рух кінцівок. На нашу думку, молекули C_{60} , в першу чергу, взаємодіють з вільними радикалами, які накопичуються у безпосередній близькості до клітинних мембрани і спричиняють їх порушення. Відомо, що жиророзчинні та водорозчинні похідні C_{60} -фуллерену виявляють потужній захисний ефект на процеси ПОЛ [11], а, отже, сприяють збереженню цілісності мембрани, що є важливим чинником для скоротливої активності клітин скелетних м'язів. З іншого боку, завдяки майже сферичної формі, нанорозміру та гідрофобним властивостям C_{60} -фуллерени можуть проникати через мембрани всередину клітин [25, 26]. Крім того, вони здатні безпосередньо надходити в органели, де відбувається надмірне утворення вільних радикалів, зокрема у мітохондрії [27]. Можна також припустити, що протекторний вплив C_{60} -фуллеренів зумовлений їхньою здатністю впливати на перебіг запального процесу через макрофагальну ланку [28]. Це опосередковано підтверджується ще й тим, що за внутрішньовенного введення водорозчинного C_{60} -фуллерену спостерігається більш виражений протекторний вплив, ніж у випадку внутрішньом'язового [29].

Отже, з огляду на одержані результати, можна зробити такий висновок: алкогольна міопатія призводить до значних функціональних змін м'яза, причиною яких є виснаження клітинних

енергетичних субстанцій, особливо розпад АТФ, та зміна концентрації Кальцію у міоплазмі, що веде до різкого порушення гомеостазу та втрати йонного градієнта через клітинні мембрани, а також зменшує кількість поперечних актин-міозинових містків, які утворюються під час скорочення. Патологічні зміни опосередковуються дією АФК, які пошкоджують клітинні компоненти, зокрема сарколему та мітохондрії, на тлі пригнічення антиоксидантних систем організму. Виражений протекторний вплив C₆₀-フルлеренів на динаміку скорочення м'яза алкогользованих щурів можна пояснити мембранотропними та потужніми антиоксидантними властивостями цих молекул [30]. Одержані дані можуть бути корисними при дослідженні пониження скоротливої функції м'язів, а також пошуку ефективних терапевтичних засобів проти порушень роботи опорно-рухового апарату, пов'язаних з міотичними пошкодженнями на тлі алкогольної інтоксикації організму.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERESES

1. J. Fernandez-Sola, V. R. Preedy, and C. H. Lang et al., *Alcohol. Clin. Exp. Res.*, **31**, No. 12: 1953 (2007).
2. R. Estruch, J. M. Nicolas, E. Villegas, A. Junque, and A. Urbano-Marquez, *Alcohol. Alcohol.*, **28**, No. 5: 543 (1993).
3. J. Garrica, E. Adanero, J. Fernandez-Sola, A. Urbano-Marquez, and R. Cusso, *Alcohol & Alcoholism*, **35**, No. 3: 236 (2000).
4. L. Lundin, R. Hallgren, C. Lidell, L. E. Roxin, and P. Venge, *Acta. Med. Scand.*, **219**, No. 4: 415 (1986).
5. T. Oba, M. Koshita, and M. Yamaguchi, *Am. J. Physiol. Cell. Physiol.*, **272**, No. 2: 622 (1997).
6. J. B. Hoek, A. Cahill, and J. G. Pastorino, *Gastroenterology*, **122**, No. 7: 2049 (2002).
7. J. Adachi, M. Asano, Y. Ueno, O. Niemelä, K. Ohlendieck, T. J. Peters, and V. R. Preedy, *J. Nutr. Biochem.*, **14**, No 11: 616 (2003).
8. T. Hofer, C. Badouard, E. Bajak, J. L. Ravanat, A. Mattsson, and I. A. Cotgreave, *Biol. Chem.*, **386**, No. 4: 333 (2005).
9. T. Fujita, J. Adachi, Y. Ueno, T. J. Peters, and V. R. Preedy, *Metabolism*, **51**, No. 6: 737 (2002).
10. P. J. Krusic, E. Wasserman, P. N. Keizer, J. R. Morton, and K. F. Preston, *Science*, **254**, No. 5035: 1183 (1991).
11. I. C. Wang, L. A. Tai, D. D. Lee, P. P. Kanakamma, C. K.-F. Shen, T. Y. Luh, Ch. H. Cheng, and K. C. Hwang, *J. Med. Chem.*, **42**, No. 22: 4614 (1999).
12. R. Injac, M. Perse, M. Cerne, N. Potocnik, N. Radic, B. Govedarica, A. Djordjevic, A. Cerar, and B. Strukelj, *Biomaterials*, **30**, No. 6: 1184 (2009); doi: 10.1016/j.biomaterials.2008.10.060.
13. P. Scharff, U. Ritter, O. P. Matyshevska, S. V. Prylutskyy, I. I. Grynyuk, A. A. Golub, Yu. I. Prylutskyy, and A. P. Burlaka, *Tumori*, **94**, No. 2: 278 (2008).
14. U. Ritter, Yu. I. Prylutskyy, M. P. Evstigneev, N. A. Davidenko, V. V. Cherepanov, A. I. Senenko, O. A. Marchenko, and A. G. Naumovets,

15. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **23**, No. 6: 530 (2015).
15. D. M. Nozdrenko, O. M. Abramchuk, V. M. Soroca, and N. S. Miroshnichenko, *Ukr. Biochem. J.*, **87**, No. 5: 38 (2015); doi: 10.15407/ubj87.05.038.
16. D. N. Nozdrenko, S. M. Berehovy, N. S. Nikitina, L. I. Stepanova, T. V. Beregova, and L. I. Ostapchenko, *Biomed. Res.*, **29**, Iss. 19: 3629 (2018).
17. I. I. Pipinos, S. A. Swanson, Z. Zhu, A. A. Nella, D. J. Weiss, T. L. Gutti, R. D. McComb, B. T. Baxter, T. G. Lynch, and G. P. Casale, *Am. J. Physiol. Regul. Integr. Comp. Physiol.*, **295**, No. 1: 290 (2008); doi: 10.1152/ajpregu.90374.2008.
18. A. Lejay, A. L. Charles, J. Zoll, J. Bouitbir, F. Thaveau, F. Piquard, and B. Geny, *Muscle Biopsy* (Eds. C. Sundaram) (Croatia: InTech: 2012), vol. **133**.
19. D. N. Nozdrenko, A. N. Shut, and Y. I. Prylutskyy, *Biopolymers and Cell*, **21**, No. 1: 80 (2005); <http://dx.doi.org/10.7124/bc.0006E0>.
20. T. Tanabe, K. G. Beam, J. A. Powell, and S. Numa, *Nature*, **336**, No. 6195: 134 (1988).
21. D. F. McKillop and M. A. Geeves, *Biophys. J.*, **65**, No. 2: 693 (1993).
22. S. Gehlert, W. Bloch, and F. Suhr, *Int. J. Mol. Sci.*, **16**, No. 1: 1066 (2015); doi: 10.3390/ijms16011066.
23. D. J. Marcinek, M. J. Kushmerick, and K. E. Conley, *J. Appl. Physiol.*, **108**, No. 6: 1479 (2010); doi: 10.1152/japplphysiol.01189.2009.
24. I. B. Rácz, G. Illyés, L. Sarkadi, and J. Hamar, *Eur. Surg. Res.*, **29**, No. 4: 254 (1997).
25. S. Foley, C. Crowley, M. Smahi, C. Bonfils, B. F. Erlanger, P. Seta, and C. Larroque, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **294**, No. 1: 116: (2002).
26. C. Schuetze, U. Ritter, P. Scharff, A. Bychko, S. Prylutskaya, V. Rybalchenko, and Yu. Prylutskyy, *Mater. Sci. Engineer. C*, **31**, No. 5: 1148 (2011).
27. J. Lotharius, L. L. Dugan, and K. L. O'Malley, *J. Neurosci.*, **19**, No. 4: 1284 (1999).
28. G. Didenko, S. Prylutskaya, Y. Kichmarenko, G. Potebnya, Y. Prylutskyy, N. Slobodyanik, U. Ritter, and P. Scharff, *Mat.-wiss. u Werkstofftech*, **44**, Nos. 2–3: 124 (2013).
29. D. M. Nozdrenko, K. I. Bogutska, Y. I. Prylutskyy, V. F. Korolovych, M. P. Evstigneev, U. Ritter, and P. Scharff, *Fiziol. Zh.*, **61**, No. 2: 48 (2015).
30. D. M. Nozdrenko, D. O. Zavodovsky, T. Yu. Matvienko, S. Yu. Zay, K. I. Bogutska, Yu. I. Prylutskyy, U. Ritter, and P. Scharff, *Nanoscale Res. Lett.*, **12**: 115 (2017); doi: 10.1186/s11671-017-1876-4.

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,
Volodymyrs'ka Str., 64,
UA-01601 Kyiv, Ukraine

²Lesya Ukrainka Eastern European National University,
13 Volya Avenue,
UA-43025 Lutsk, Ukraine

¹ Fig. 1. The C₆₀-fullerene aqueous colloid solution (0.15 mg/ml).

² Fig. 2. The change in the contraction force of the *musculus soleus* in alcoholic rats (*a*) and during the treatment with the C₆₀-fullerene aqueous colloid solution (*б*) by using the modulated electrostimulation for 2, 3, 4, and 5 s (relaxation time of 3 min); control—the control values of the contraction force.

³ Fig. 3. The change in the integrated power of the *musculus soleus* in alcoholic rats (*a*) and during the treatment with the C₆₀-fullerene aqueous colloid solution (*б*) depending on the time of stimulation: 1, 2, 3, 4—the pulse duration of 2, 3, 4, and 5 s, respectively; control—the control values of integrated power of muscle.

Наукове видання

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ТОМ 17
випуск 2
(2019)

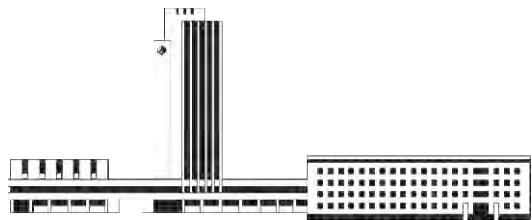
Підписано до друку 18.07.2019. Формат 70×100/16.

Папір офсетний. Друк різографічний.

Ум. друк. арк. 16,25. Обл.-вид. арк. 14,95.

Наклад 70 прим. Зам. № 2

Поліграфічно-розмножувальна дільниця РВВ ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України
бульв. Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ



НАНОСИСТЕМИ
НАНОМАТЕРІАЛИ
НАНОТЕХНОЛОГІЇ

NANOSYSTEMS
NANOMATERIALS
NANOTECHNOLOGIES

Засновник: ІНСТИТУТ МЕТАЛЛОФІЗИКИ ІМ. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ
Видавець: ІНСТИТУТ МЕТАЛЛОФІЗИКИ ІМ. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ

Подписний індекс 94919

ISSN 1816-5230

Інформація о підписці на сборник наукових трудів
«НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ»

Редакція єжеквартального сборника наукових трудів

«НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ»

(CODEN: NNNAAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794;

в «Каталоге видань України» підписний індекс: **94919**)

ізвіщує про підписку (начиная з текущого квартала випуска).

Рекомендуємо оформити підписку непосредственным перечисленням оплаты

в гривнах:

«ПОЛУЧАТЕЛЬЮ»: Інститут металлофізики им. Г. В. Курдюмова НАН України на рахунок № **31257217101901** в банку **ГУГКСУ** в г. Києве

код банка **820172**

код ЗКПО: **05417331**

для «ПОСТАВЩИКА» — Інститута металлофізики им. Г. В. Курдюмова НАН України

Свідчительство плательщика налога № **36283185**

ІНН **054173326066**

Код назначения платежа: **25010100**

НАЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РІО

ІМФ НАНУ

ОСНОВАННЯ: предоплата 100%

в іноземній валюти (рос. рублях, долларах США, євро) через соответствуюше банки-кореспонденти ПАО «Государственный экспортно-импортный банк Украины»:

«ПОЛУЧАТЕЛЬ»: Філіал АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины»

в г. Києве (Україна, 04053 Київ, ул. Бульварно-Кудрявська, 11^б)

на рахунок № **2530701403786**

МФО **380333**

для «ПОСТАВЩИКА» — Інститута металлофізики им. Г. В. Курдюмова НАН України

НАЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РІО

ІМФ НАНУ

ОСНОВАННЯ: предоплата 100%

При цьому способі підписки необхідно сообщити редакції сборника по поштовому адресу:

РІО (№83) ІМФ НАНУ,

бульв. Акад. Вернадського, 36,

03142 Київ, Україна

e-mail: tatar@imp.kiev.ua; факс: +380 44 4242561; телефон: +380 44 4229551, +380 44 4249042

дату оплати, названня учреждения или імя підписчика, адрес для поштової доставки, а при необходимости — свої реквізити для налогової накладної.

Періодичність — том из 4 випусків в рік.

С участием пересылки

для підписчиків в Україну підписна стоимость: одного випуска — **173** грн., тома — **692** грн.;

для підписчиків в країни СНГ підписна стоимость: одного випуска — **1500** рос. руб., тома — **6000** рос. руб.;

для іноземних підписчиків вовні СНГ підписна стоимость: одного номера — **26 US\$ (18 EUR)**, тома — **104 US\$ (72 EUR)**.



Образец для оплаты годовой подписки

Счт-фактура

«ПОСТАВЩИК»: Інститут металлофізики НАН України

«ПОЛУЧАТЕЛЬ»: Філіал АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины» в г. Києве (Україна, 04053 Київ, ул. Бульварно-Кудрявська, 11^б)

на рахунок № **2530701403786**, МФО **380333**

НАЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для ІМФ НАНУ

«ПЛАТЕЛЬЩИК»:

ОСНОВАННЯ: предоплата 100%

№	Наименование	Ед. изм.	Кол-во	Цена	Сумма
1	сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» (включая доставку по почте)	экз.	4	1500 рос. руб. 6000 рос. руб.	
Сума к оплате					6000 рос. руб.

