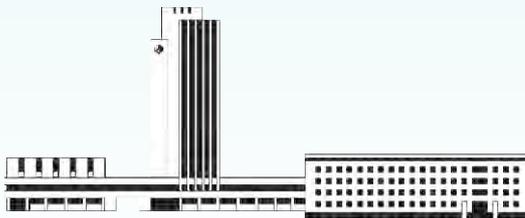


# НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

**Nanosistemi,  
Nanomateriali,  
Nanotehnologii**

**ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ**

**ТОМ 17, ВИПУСК 3, 2019**



**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ**



НАНОСИСТЕМИ  
НАНОМАТЕРІАЛИ  
НАНОТЕХНОЛОГІЇ

NANOSYSTEMS  
NANOMATERIALS  
NANOTECHNOLOGIES

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

<b>В. А. Татаренко</b>	головний редактор, чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
<b>Б. М. Мордюк</b>	заступник головного редактора, д.ф.-м.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
<b>В. В. Лізунов</b>	відповідальний секретар редколегії, д.ф.-м.н., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
<b>М. Я. Валах</b>	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т фізики напівпровідників ім. В. С. Лашкарьова НАН України
<b>П. П. Горбик</b>	д.ф.-м.н., проф., Ін-т хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України
<b>В. О. Зажигалов</b>	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т сорбції та проблем ендоекології НАН України
<b>Б. Зайді</b>	кандидат фізичних наук, факультет наук про матерію, Ун-т Батни 1 Хадж Лакхдар, Батна, Алжир
<b>В. Л. Карбівський</b>	д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
<b>В. П. Кладько</b>	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т фізики напівпровідників ім. В. С. Лашкарьова НАН України
<b>О. А. Кордюк</b>	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., с.н.с., Київський академічний ун-т
<b>С. О. Котречко</b>	д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
<b>М. П. Куліш</b>	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Київський національний ун-т імені Тараса Шевченка МОН України
<b>Б. І. Лев</b>	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України
<b>Е. Г. Лен</b>	д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
<b>Ю. А. Малетін</b>	д.х.н., с.н.с., Ін-т сорбції та проблем ендоекології НАН України
<b>В. В. Молодкін</b>	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
<b>В. Є. Панарін</b>	д.т.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
<b>Р. Р. Панчук</b>	д.б.н., Ін-т біології клітини НАН України
<b>В. І. Пехньо</b>	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України
<b>О. Д. Погребняк</b>	д.ф.-м.н., проф., Сумський держ. ун-т МОН України
<b>Ю. І. Прилуцький</b>	д.ф.-м.н., проф., ННЦ «Ін-т біології та медицини» Київського нац. ун-ту імені Тараса Шевченка МОН України
<b>В. А. Прокопенко</b>	д.т.н., с.н.с., Ін-т біологічної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України
<b>О. А. Пуд</b>	д.х.н., проф., Ін-т біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України
<b>Т. М. Радченко</b>	д.ф.-м.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
<b>П. Є. Стрижак</b>	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
<b>В. Й. Сузаков</b>	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т ядерних досліджень НАН України
<b>Л. Ф. Суходуб</b>	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Сумський держ. ун-т МОН України
<b>В. М. Уваров</b>	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
<b>О. М. Файнлейб</b>	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т хімії високомолекулярних сполук НАН України
<b>Д. О. Харченко</b>	д.ф.-м.н., проф., Ін-т прикладної фізики НАН України

EDITORIAL BOARD

<b>V. A. Tatarenko</b>	<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>V. M. Mordyuk</b>	<i>Associate Editor,</i> Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
<b>V. V. Lizunov</b>	<i>Executive Managing Editor,</i> Dr. Sci. (Phys.-Math.), G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
<b>M. Ya. Valakh</b>	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
<b>P. P. Gorbyk</b>	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., O.O. Chuiiko Inst. of Surface Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
<b>V. O. Zazhigalov</b>	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
<b>Beddiat Zaidi</b>	Docteur en Physique, Faculté des Sciences de la matière, Université Batna 1 Hadj Lakhdar, Batna, Algérie
<b>V. L. Karbivskyy</b>	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
<b>V. P. Kladko</b>	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
<b>O. A. Kordyuk</b>	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Sr. Researcher, Kyiv Academic Univ.
<b>S. O. Kotrechko</b>	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
<b>M. P. Kulish</b>	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>B. I. Lev</b>	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
<b>E. G. Len</b>	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
<b>Yu. A. Maletin</b>	Dr. Sci. (Chem.), Sr. Researcher, Inst. of Sorption and Problems of Endoecology of the N.A.S. of Ukraine
<b>V. B. Molodkin</b>	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>V. Ye. Panarin</b>	Dr. Sci. (Tech.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
<b>R. R. Panchuk</b>	Dr. Sci. (Biol.), Inst. of Cell Biology of the N.A.S. of Ukraine
<b>V. I. Pekhnyo</b>	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
<b>O. D. Pogrebnyak</b>	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine
<b>Yu. I. Prylutskiy</b>	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
<b>V. A. Prokopenko</b>	Dr. Sci. (Tech.), Senior Researcher, F.D. Ovcharenko Inst. of Biocolloidal Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
<b>O. A. Pud</b>	Dr. Sci. (Chem.), Prof., V.P. Kukhar Inst. of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the N.A.S. of Ukraine
<b>T. M. Radchenko</b>	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
<b>P. E. Strizhak</b>	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., L.V. Piszarshevsky Inst. of Physical Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
<b>V. J. Sugakov</b>	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
<b>L. F. Sukhodub</b>	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
<b>V. M. Uvarov</b>	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>O. M. Fainleib</b>	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
<b>D. O. Kharchenko</b>	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 3**



**РВВ ІМФ**  
**КИЇВ — 2019**

УДК 536:669

**НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ** / Щоквартальний збірник наукових праць / Том 17, вип. 3. — Київ: РВВ ІМФ, 2019. — XVI с. + 188 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 характеристики 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. Кладько, 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. Панарін, 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*

ISSN 1816-5230

© ІМФ ім. Г. В. Курдюмова  
НАН України, 2019

# НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ  
ЗАСНОВАНИЙ У ЖОВТНІ 2003 р.

Том 17, вип. 3; 2019 р.

## ЗМІСТ

Редакційні об'яви	Інформація для передплатників	VII
	Інформація для авторів	IX
	Видавнича етика	XIII
	Applying C <sub>60</sub> Fullerenes Improve the Physiological State of Rats with Ischemia–Reperfusion Injury of Skeletal Muscle <i>D. M. NOZDRENKO, T. Yu. MATVIENKO, K. I. BOGUTSKA, O. Yu. ARTEMENKO, O. V. ILCHENKO, and Yu. I. PRYLUTSKYY</i>	409
	Nickel–Yttrium Ferrite Nanopowders for Solving Environmental Problems <i>B. K. OSTAFIYCHUK, V. S. BUSHKOVA, N. I. RIZNYCHUK, R. S. SOLOVEI, and I. P. YAREMIY</i>	425
	Utilisation of Fly Ash and Magnetite for the Synthesis of Biosurfactant-Modified Magnetic Zeolites by Direct Alkali Fusion <i>Olusola S. AMODU, Tunde V. OJUMU, Seteno K. NTWAMPE, and Olushola S. AYANDA</i>	439
	Nanocomposite Based on Calcium Hydroxyapatite and Ultrafine Graphite <i>L. I. KARBIVSKA, S. S. SMOLYAK, V. L. KARBIVSKYY, D. A. SAVCHENKO, A. O. ROMANSKY, E. A. PASHCHENKO, and P. O. TESELKO</i>	453
	Obtaining of Nanocomposites Based on Comb-Type Siloxane and Reduced Graphene Oxide <i>N. JALAGONIA, A. HRUBIAK, T. KUCHUKHIDZE, L. KALATOZISHVILI, E. SANAIYA, G. BOKUCHAVA, I. PETROVA-DOYCHEVA, and V. MOKLYAK</i>	465
	Observation of Surface-Plasmon Resonance in Metal–Dielectric Thin Films Covered by Graphene <i>L. V. POPERENKO, A. L. YAMPOLSKIY,</i>	

<i>O. V. MAKARENKO, O. I. ZAVALISTYI, and V. V. PROROK</i>	473
Influence of the Obtaining Conditions on the Photoconductivity of Thin $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Films <i>O. M. BORDUN, B. O. BORDUN, I. Yo. KUKHARSKYY, I. I. MEDVID, I. S. ZVIZLO, and D. S. LEONOV</i>	483
Вплив наноструктуризації кремнію на електричні та фотоелектричні властивості діод Шоттки Ni/n-Si <i>M. M. СОЛОВАН, А. І. МОСТОВИЙ, В. В. БРУС, П. Д. МАР'ЯНЧУК</i>	491
Особливості будови й оптичних властивостей приповерхневого шару поруватого кремнію <i>В. А. ОДАРИЧ, Л. В. ПОПЕРЕНКО, І. В. ЮРГЕЛЕВИЧ</i>	507
Моделювання розподілу електростатичного потенціалу у поруватому кремнії <i>Л. С. МОНАСТИРСЬКИЙ, І. Б. ОЛЕНИЧ, Б. С. СОКОЛОВСЬКИЙ</i>	519
Першопринципне моделювання електронних і пружних властивостей дефектного кремнію <i>І. В. ПЛЮЩАЙ, Т. В. ГОРКАВЕНКО, Т. Л. ЦАРЕГРАДСЬКА, О. І. ПЛЮЩАЙ</i>	529
Примесные конфигурации на квадратной решётке <i>А. С. ДОЛГОВ</i>	543
Modelling of Transition Metal High-Entropy Solid Solutions <i>A. B. MELNICK, V. Ya. BELOSHAPKA, and V. K. SOOLSHENKO</i>	557
Энергетические процессы в зоне преодоления сцепления между атомами, связанные с плазменным эффектом, образующимся в процессе резания <i>А. И. СОШКО, В. А. СОШКО</i>	567

Науковий редактор випуску *В. А. Татаренко*

Відповідальний секретар редакційної колегії *В. В. Лізунов*

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

Технічний редактор *Д. С. Леонов*

Оригінал-макет для прямого репродукування виготовлено комп'ютеризованою групою РВВ

Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

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

Затверджено до друку вченою радою 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 12.09.2019 р. Формат 70×100/16. Гарн. SchoolBookC. Папір офсет. № 1. Друк різнограф.

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*

COLLECTED SCIENTIFIC TRANSACTIONS

# NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII

FOUNDED IN OCTOBER, 2003

Volume 17, Issue 3 (2019)

## CONTENTS

<b>Editorial Announcements</b>	Information for Subscribers	VIII
	Information for Contributors	XI
	Publication Ethics	XIV
	Applying C <sub>60</sub> Fullerenes Improve the Physiological State of Rats with Ischemia–Reperfusion Injury of Skeletal Muscle <i>D. M. NOZDRENKO, T. Yu. MATVIENKO, K. I. BOGUTSKA, O. Yu. ARTEMENKO, O. V. ILCHENKO, and Yu. I. PRYLUTSKYY</i>	409
	Nickel–Yttrium Ferrite Nanopowders for Solving Environmental Problems <i>B. K. OSTAFIYCHUK, V. S. BUSHKOVA, N. I. RIZNYCHUK, R. S. SOLOVEI, and I. P. YAREMIY</i>	425
	Utilisation of Fly Ash and Magnetite for the Synthesis of Biosurfactant-Modified Magnetic Zeolites by Direct Alkali Fusion <i>Olusola S. AMODU, Tunde V. OJUMU, Seteno K. NTWAMPE, and Olushola S. AYANDA</i>	439
	Nanocomposite Based on Calcium Hydroxyapatite and Ultrafine Graphite <i>L. I. KARBIVSKA, S. S. SMOLYAK, V. L. KARBIVSKYY, D. A. SAVCHENKO, A. O. ROMANSKY, E. A. PASHCHENKO, and P. O. TESELKO</i>	453
	Obtaining of Nanocomposites Based on Comb-Type Siloxane and Reduced Graphene Oxide <i>N. JALAGONIA, A. HRUBIAK, T. KUCHUKHIDZE, L. KALATOZISHVILI, E. SANAIA, G. BOKUCHAVA, I. PETROVA-DOYCHEVA, and V. MOKLYAK</i>	465
	Observation of Surface-Plasmon Resonance in Metal–Dielectric Thin Films Covered by Graphene <i>L. V. POPERENKO, A. L. YAMPOLSKIY,</i>	

<i>O. V. MAKARENKO, O. I. ZAVALISTYI, and V. V. PROROK</i>	473
Influence of the Obtaining Conditions on the Photoconductivity of Thin $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Films	
<i>O. M. BORDUN, B. O. BORDUN, I. Yo. KUKHARSKYY, I. I. MEDVID, I. S. ZVIZLO, and D. S. LEONOV</i>	483
Influence of Nanostructurization of the Silicon on the Electrical and Photoelectrical Properties of Schottky Diodes Ni/ <i>n</i> -Si	
<i>M. M. SOLOVAN, A. I. MOSTOVYI, V. V. BRUS, and P. D. MARYANCHUK</i>	491
Features of the Structure and Optical Properties of the Subsurface Layer of Porous Silicon	
<i>V. A. ODARYCH, L. V. POPERENKO, and I. V. YURGELEVYCH</i>	507
Modelling of the Electrostatic Potential Distribution in Porous Silicon	
<i>L. S. MONASTYRSKII, I. B. OLENYCH, and B. S. SOKOLOVSKII</i>	519
<i>Ab initio</i> Modelling of the Electronic and Elastic Properties of Imperfect Silicon	
<i>I. V. PLYUSHCHAY, T. V. GORKAVENKO, T. L. TSAREGRADS'KA, and O. I. PLYUSHCHAY</i>	529
Impurity Configurations on a Square Lattice	
<i>A. S. DOLGOV</i>	543
Modelling of Transition Metal High-Entropy Solid Solutions	
<i>A. B. MELNICK, V. Ya. BELOSHAPKA, and V. K. SOOLSHENKO</i>	557
Energy Processes in the Zone of Overcoming the Adhesion Bond Between the Atoms Associated with the Plasma Effect Formed in Process of the Cutting Operation	
<i>O. I. SOSHKO and V. O. SOSHKO</i>	567

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 Kyiv, 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**

**Редакция ежеквартального сборника научных трудов «НАНОСИСТЕМЫ, НАНОМАТЕРИАЛЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ»**  
(CODEN: NNNAAT; 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 **ГУГКСУ** 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 «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» для

РИО ИМФ 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<sup>б</sup>)

на расчётный счёт № **2530701403786**

МФО **380333**

для «Поставщика» — Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины

НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» для

РИО ИМФ НАНУ

ОСНОВАНИЕ: предоплата 100%

**При этом способе подписки необходимо сообщить редакции сборника по почтовому адресу:**

РИО (№83) ИМФ НАНУ,

бульв. Акад. Вернадского, 36,

03142 Киев, Украина

e-mail: [tatar@imp.kiev.ua](mailto: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 вонне 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<sup>б</sup>)

на расчётный счёт № **2530701403786**, МФО **380333**

НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» для ИМФ НАНУ

«Плательщик»:

ОСНОВАНИЕ: предоплата 100%

№	Наименование	Ед. изм.	Кол-во	Цена	Сумма
1	сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» (включая доставку по почте)	экз.	4	<b>1500</b> рос. руб.	<b>6000</b> рос. руб.
Сумма к оплате					<b>6000</b> 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](mailto:pod_ukr@presa.ua), [rozn@presa.ua](mailto:rozn@presa.ua), [info@presa.ua](mailto:info@presa.ua)) or via Internet:

[http://presa.ua/nanosistemi-nanomateriali-nanotehnologii.html?\\_\\_SID=U](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 made 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')  
(11<sup>b</sup> Bulvarno-Kudryavska 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](mailto: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 АВТОРОВ**

Сборник научных трудов «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» (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 и наноструктур (апатитоподобных биосистем, аморфных и коллоидных наноразмерных систем, наноструктурных плёнок и покрытий, нанопорошков и т.д.).

Статьи публикуются на одном из двух языков: английском или украинском.

Статьи, в оформлении которых не соблюдены 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»), сжатым, 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 (не 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 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. Кроме того, тексты украиноязычных и англоязычных 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 полутоновые 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 полутоновых) 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 полутоновых) надо по возможности заменить буквенными обозначениями (набранными на контрастном фоне), а кривые обозначить цифрами или различного типа линиями/маркерами, разъясняемыми в подписях к рисункам или в тексте. На графиках все линии/маркеры должны быть чёрного цвета и достаточных толщин/размеров для качественного воспроизведения в уменьшенном 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 соавторов цитированных работ, а также в конце каждой ссылки её цифрового идентификатора DOI, если таковой имеется у соответствующей**

## ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ ПОДПИСЧИКОВ И АВТОРОВ

публикации (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, *Printsipy 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 Vlastyivosti Zmishanykh Krystaliv* [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Dissert. 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).

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://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.slovnuk.ua/services/translit.php>; <http://ru.translit.net/?account=bgm>). 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. Корректурa** авторам может быть выслана 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 2-й странице обложки). Электронный вариант статьи направляется по e-mail: [tatar@imp.kiev.ua](mailto:tatar@imp.kiev.ua) (с темой, начинающейся словом 'nano').

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

### Соглашение о передаче авторского права

Мы, нижеподписавшиеся авторы рукописи «.....», передаём учредителям и редколлегии сборника научных трудов «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» право опубликовать эту рукопись на английском (украинском) 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 статьёй в редакции сборника по вышеуказанному адресу (тел. №№: +380 44 4229551, +380 44 4249042, +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 or Ukrainian.

**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, *Printsipy 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 Upryadkuvannya Defektnoyi Struktury na Transportni Vlastyosti*

## ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ ПОДПИСЧИКІВ І АВТОРІВ

*Zmishanykh Krystaliv* [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Dissert. 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 Metallicheskih 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://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:** In a special emergency, contributors may receive page proofs for correction by e-mail as a PDF document. In that case, these must be returned to Kyiv office ([tatar@imp.kiev.ua](mailto: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:** 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, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U., 36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine. Fax: +380 44 4242561, e-mail: [tatar@imp.kiev.ua](mailto: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, Nanotehnologii' the right to publish this manuscript in English language (or in the 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)

## ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ЭТИКА

### И ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ НЕДОБРОСОВЕСТНОЙ ПРАКТИКИ ПУБЛИКАЦИЙ

Редакционная коллегия сборника научных трудов «*Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*» 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 учитываются её соответствие предметной области, обоснованность, значимость, оригинальность, читабельность и язык.
- По результатам рецензирования статья может быть принята к опубликованию без доработки, принята 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.

## 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 contentions 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: 81.16.Fg, 82.39.Jn, 87.16.dp, 87.16.dr, 87.16.Tb, 87.19.Ff, 87.64.Dz

## **Applying C<sub>60</sub> Fullerenes Improve the Physiological State of Rats with Ischemia–Reperfusion Injury of Skeletal Muscle**

D. M. Nozdrenko, T. Yu. Matvienko, K. I. Bogutska,  
O. Yu. Artemenko, O. V. Ilchenko, and Yu. I. Prylutsky

*Taras Shevchenko National University of Kyiv,  
Volodymyrska Str., 64,  
UA-01601 Kyiv, Ukraine*

The effect of water-soluble pristine C<sub>60</sub> fullerenes as powerful antioxidants on the biochemical parameters of blood of rats under the ischemia–reperfusion injury of the skeletal muscle depending on its active and inactive states, as well as duration of this pathology, is studied. Levels of enzymes (creatine phosphokinase and lactate dehydrogenase) and their metabolic products (creatinine and lactic acid) in blood are measured for the evaluation of general physiological state of experimental rats. Moreover, levels of some components of antioxidant system, namely catalase, reduced glutathione, thiobarbituric-acid reactive substances, and hydrogen peroxide as indicators of lipid peroxidation and oxidative stress, are also measured. The pronounced tendency to decrease of these biochemical parameters of the blood at average by 20–25% in the experimental groups (1 mg/kg intramuscular introduction of water-soluble pristine C<sub>60</sub> fullerene immediately after muscle reperfusion) compared to animals without the C<sub>60</sub>-fullerene introduction is shown regardless of the muscle-ischemia duration of 1, 2 or 3 h.

Досліджено вплив водорозчинних немодифікованих C<sub>60</sub>-фуллеренів як потужних антиоксидантів на біохемічні показники крові щурів за ішемічно-реперфузійного пошкодження скелетного м'яза залежно від його активного та неактивного станів, а також тривалості цієї патології. Для оцінки загального фізіологічного стану піддослідних щурів визначали рівні ферментів (креатинфосфокінази та лактатдегідрогенази) й їхніх метаболічних продуктів (креатиніну та молочної кислоти) у крові. Крім того, були визначені рівні деяких компонентів антиоксидантної системи, зокрема каталази, відновленого глутатіону, реактивних речовин тіобарбітурової кислоти та пероксиду водню як індикаторів перекисного окиснення ліпідів та окиснювального стресу. Показано, що у дослідних групах тварин (1 мг/кг-внутрішньом'язове введення водорозчинного немодифікованого C<sub>60</sub>-фуллерену одразу після реперфузії м'яза) спостерігається виражена тенденція до зменшення цих біохемічних показників крові в середньому на

20–25% порівняно з контролем (тварини без введення C<sub>60</sub>-фуллерену) незалежно від тривалості ішемізації м'яза в 1, 2 чи 3 години.

Исследовано влияние водорастворимых немодифицированных C<sub>60</sub>-фуллеренов как мощных антиоксидантов на биохимические показатели крови крыс при ишемически-реперфузионном повреждении скелетной мышцы в зависимости от её активного и неактивного состояний, а также продолжительности этой патологии. Для оценки общего физиологического состояния подопытных крыс измеряли уровни ферментов (креатинфосфокиназы и лактатдегидрогеназы) и их метаболитических продуктов (креатинина и молочной кислоты) в крови. Кроме того, были измерены уровни некоторых компонентов антиоксидантной системы, в частности каталазы, восстановленного глутатиона, реактивных веществ тиобарбитуровой кислоты и пероксида водорода в качестве индикаторов перекисного окисления липидов и окислительного стресса. Показано, что в опытных группах животных (1 мг/кг-внутримышечное введение водорастворимого немодифицированного C<sub>60</sub>-фуллерена сразу после реперфузии мышцы) наблюдается выраженная тенденция к уменьшению этих биохимических показателей крови в среднем на 20–25% по сравнению с контролем (животные без введения C<sub>60</sub>-фуллерена) независимо от продолжительности ишемизации мышцы в 1, 2 или 3 часа.

**Key words:** C<sub>60</sub> fullerene, skeletal muscle, ischemia–reperfusion injury, biochemical blood parameters.

**Ключові слова:** C<sub>60</sub>-фуллерен, скелетний м'яз, ішемічно-реперфузійна травма, біохімічні показники крові.

**Ключевые слова:** C<sub>60</sub>-фуллерен, скелетная мышца, ишемически-реперфузионная травма, биохимические показатели крови.

(Received 13 June, 2019)

## 1. INTRODUCTION

Ischemia–reperfusion injury of skeletal muscle could be explained *via* the cascade of cellular events, which were triggered by the following reperfusion [1]. During ischemia, the constant decline of the cellular energy store takes place. Despite the role of creatine phosphate that is present in muscles, the concentration of ATP falls. Also by producing a little energy and lactate, the glycogen store becomes depleted [2]. Under the reperfusion, reactive hyperaemia develops that leads to the increase of blood circulation in a muscle. However, this flow of blood washes out the substances, which are needed as precursors of adenine nucleotide resynthesize.

Reactive oxygen species (ROS) are formed in a process of membrane lipid peroxidation (LPO) and reoxygenation under the effect of impaired phosphorylation in mitochondria. Sequestration of white blood

cells and molecules of leucocyte adhesion into the muscle provokes the enlargement of injury during reperfusion. This leads to the consequential damage of organs, which are located far from a place of injury, namely, lungs, heart and kidneys [3]. Therapy of ischemia injuries depends on its level that has a connection with the time of ischemia induction. Early-stage treatment of the light forms of ischemia gives near 100% positive results. In contrast, curing of severe forms of ischemia almost always is ineffective. Time wasted for incorrect therapy of full damaged muscle often leads to the complications related to organism intoxication or even death. The future of therapeutic approaches for minimization of ischemia trauma belongs to those, which are focused on modulation of ischemia–reperfusion effect for effective diagnostic of severity of ischemia-induced damage. In this context, an antioxidant therapy may play an important role [3, 4].

The ability of the biocompatible C<sub>60</sub> fullerenes and their derivatives to inactivate the ROS was first demonstrated in Ref. [5]. C<sub>60</sub> fullerene is more powerful antioxidant than natural antioxidant Vitamin E in preventing the integrity of membranes from damage and, thus, contributes to the maintenance of transmembrane potential [6]. It has been established that pristine C<sub>60</sub> fullerenes have a dose-dependent protective effect against oxidative-mediated muscle trauma [7, 8].

The majority of experimental data show that pristine C<sub>60</sub> fullerenes are not toxic nanostructures of *in vitro* and *in vivo* systems [9, 10]. So, C<sub>60</sub> fullerene aqueous colloid solutions show no *in vivo* toxicity in doses lower 25 mg/kg [11]. Water-soluble C<sub>60</sub> fullerene derivatives do not show acute *in vivo* toxicity for 200–500 mg/kg [12]. It was established that intraperitoneal introduction of C<sub>60</sub> fullerene suspension in a dose of 2.5 g/kg does not lead to mice death or to violations of their behaviour within 8 weeks [13].

Moreover, C<sub>60</sub> fullerene aqueous colloid solutions protect rats' liver for the ROS [14, 15]. Herewith, the concentration of accumulated C<sub>60</sub> fullerenes in hepatocytes decreased in time that indicates their ability to excrete from rats' liver.

Water-soluble pristine C<sub>60</sub> fullerenes in low concentrations are not toxic for normal cells [16]. Recently, the impact of water-soluble pristine C<sub>60</sub> fullerene on *Drosophila melanogaster* at DNA, tissue and organism levels was tested [17]. It was found that C<sub>60</sub> fullerene at the concentration of 40 µg/ml does not affect the reproductive system and embryogenesis. At the same time, C<sub>60</sub> fullerene can induce DNA damage, but activation of DNA-repair decreases this negative effect at the organismal level. It contributes for further medical and biological applications of C<sub>60</sub> fullerene.

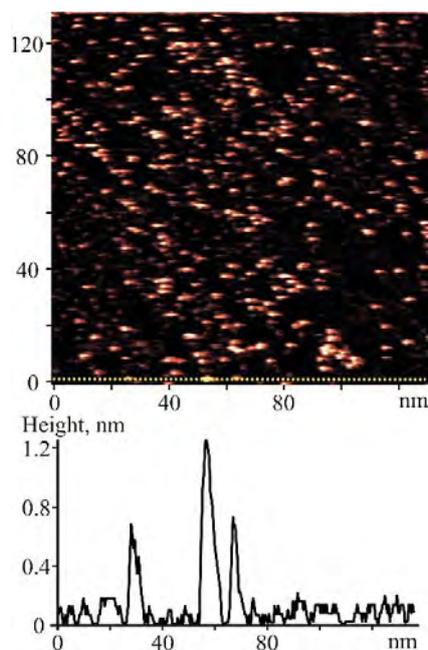
Given the accumulated data about the powerful antioxidant properties of C<sub>60</sub> fullerenes [18, 19], the purpose of this work was to study their effect on the some biochemical parameters of blood in rats under

ischemia–reperfusion injury of the skeletal muscle depending on its active and inactive states as well as duration of this pathology.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Nanomaterials

A highly stable reproducible  $C_{60}$ -fullerene aqueous colloid solution ( $C_{60}$ FAS) was prepared according to protocol [20, 21]. Briefly, for the preparation of  $C_{60}$ FAS, we used a saturated solution of pure  $C_{60}$  fullerene (purity > 99.99%) in toluene with a  $C_{60}$  molecule concentration corresponding to maximum solubility near 2.9 mg/ml, and the same amount of distilled water in an open beaker. The two phases formed were treated in ultrasonic bath. The procedure was continued until the toluene had completely evaporated and the water phase became yellow coloured. Filtration of the aqueous solution allowed separating the product from undissolved  $C_{60}$  fullerenes. The purity of prepared  $C_{60}$ FAS samples was determined by HPLC and GC/MS techniques using standard programs. The concentration of  $C_{60}$  fullerene in the prepared



**Fig. 1.** The scanning tunnelling microscopy image of  $C_{60}$  fullerenes deposited from  $C_{60}$ FAS (0.15 mg/ml) on Au(111) surface (SPI Supplies, USA). Scanning parameters:  $I_t = 93$  pA,  $U_t = 713$  mV. The height of nanoparticles was estimated along the cross-section line ( $Z$ -profile) marked by yellow.

C<sub>60</sub>FAS sample was determined as the concentration of total organic carbon in aqueous solution (Analytik Jena TOC Analyser multi N/C 3100). In our experiments, the C<sub>60</sub>FAS sample with 0.15 mg/ml concentration of C<sub>60</sub> fullerene was used.

The scanning tunnelling microscopy (STM; NT-MDT, Russia) data (Fig. 1) clearly indicates the presence in C<sub>60</sub>FAS of both the individual C<sub>60</sub> fullerenes (0.72 nm in diameter) and their nanoparticles with a height more than 1.2 nm.

## 2.2. Animals

Animals (male rats of *Wistar* line) were kept under standard conditions in the vivarium of the ESC 'Institute of Biology and Medicine', Taras Shevchenko National University of Kyiv. Animals had free access to food and water. All experiments were conducted in accordance with the international principles of the European Convention for protection of vertebrate animals under a control of the Bio-Ethics Committee of the above-mentioned institution.

All studied animals (weight 150–170 g) were divided into following groups: intact group ( $n = 10$ ), control group (animals after ischemia with saline 1 mg/kg intramuscular injection immediately after reperfusion;  $n = 10$ ), and experimental group (animals after ischemia with C<sub>60</sub>FAS 1 mg/kg intramuscular injection immediately after reperfusion;  $n = 10$ ).

Under deep anaesthesia (ketamine; 100 mg/kg 'Pfizer', USA), after tracheotomy, an artificial lung ventilation has been started. In a region of popliteal fossa, a *musculus soleus* was separated, cut proximally and mounted to the force transducers. The animal was immobilized in the stereotaxic frame with strong fixation of head, pelvis and limbs. Nerve that innervates a *musculus soleus* was mounted on the bipolar platinum electrode, which was used for stimulation. During the surgery and the whole experiment, the animal heart rate was constantly monitored. To develop ischemia injury, the branch of femoral artery, which supplies blood flow to muscle, was ligated for 1, 2 or 3 h.

The control of muscle contraction force was performed using strain gauges [22]. Electrical impulses lasted 2 ms with frequency 2 Hz were applied during 30 min for stimulation of afferents in L7-S1. External load on the muscle was controlled by the system of mechanical stimulators [23].

## 2.3. Biochemical Analysis

Levels of enzymes (creatine phosphokinase (CPK) and lactate dehydrogenase (LDH)) and their metabolic products (creatinine and lactic acid

(LA)), as well as components of antioxidant system (catalase (CAT), reduced glutathione (GSH), thiobarbituric acid reactive substances (TBARS) and hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ )) in blood of rats, which characterize their muscle activity, were examined by clinic-diagnostic methods and equipment (Selectra Pro XL EliTechGroup, France).

Biochemical data are expressed as the means  $\pm$  SEM for each group. The differences among experimental groups were detected by one-way ANOVA followed by Bonferroni's multiple comparison test. Values of  $p < 0.05$  were considered as significant.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

Such oxygen active compounds as superoxide and hydroxyl radicals could mediate microvascular and parenchyma damage induced by ischemia–reperfusion injury of the skeletal muscle [3, 4]. Death of the majority of muscular cells occurs to chemical substances, which are formed during and after ischemia and can last several days even after normalization of blood supply [3]. That is why biochemical changes in blood under ischemia are important parameters during the prophylactic treatment and, especially, for making fast decisions.

Until now, it is known that, after 2 h of the skeletal muscle ischemia with following reperfusion, an ATP concentration decreases dramatically. At the same time, the level of lactate significantly increases. After 3 h of ischemia, the pool of ATP in a muscle is only 5% from initial value, and glycogen stored falls up to 88% [2]. This indicates the significant amount of energy used for homeostasis maintenance, especially, during the first hour of ischemia [24]. As a result, the metabolic disturbance leads to a marked increase of muscular fatigue.

However, the ROS production is the main pathological cause in a process of ischemia–reperfusion damage of muscular tissue. Free radical processes include triggering of LPO, direct inhibition of mitochondrial respiratory chain enzymes, inactivation of glyceraldehyde-3-phosphate-dehydrogenase, suppression of APTase activity, inactivation of membrane sodium channels, and some other pathological events [3, 25].

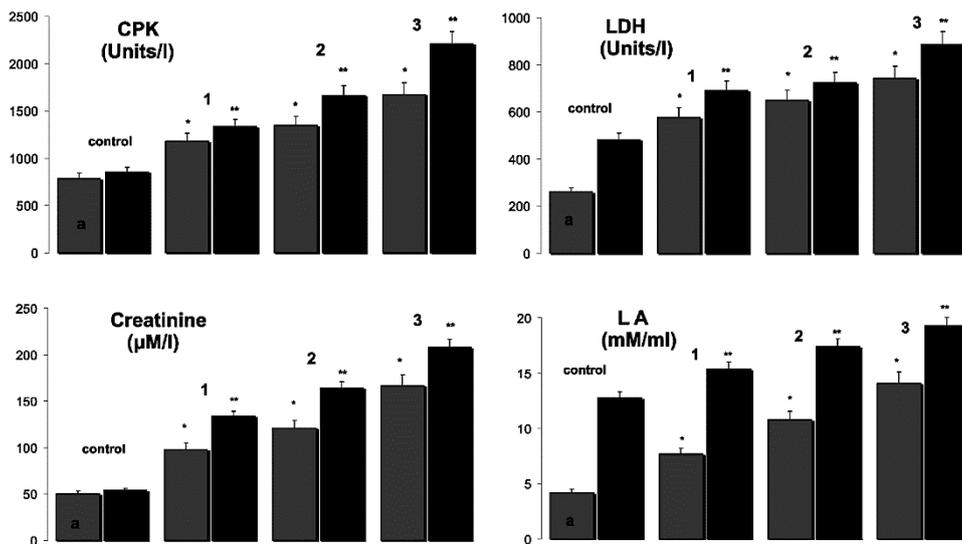
All facts listed above make ischemia–reperfusion trauma to be considered as the complex pathological process that affects many metabolic aspects directly in site of injury as well as in the whole organism. Because biochemical changes in blood were found to reflect those in a muscle during pathological process, evaluation of blood biochemical content give direct data about biochemical changes in an active muscle. Blood parameters selected for this investigation display a strong tendency to enlarge both with the development of pathology and after intensive physical activity [2, 3, 24, 25].

For the evaluation of the general physiological state of the ischemic

muscle, we chose those markers, which could be measured using standard biochemical methods and are specific for ischemia-damaged muscles. Such markers include CPK, LDH, creatinine and LA.

CPK is an enzyme that catalyses transfer of phosphate group from ATP to creatine with formation of creatine phosphate, which is the energy substrate. When muscle is damaged, this enzyme is released from cells into the blood. We suggest that increase of a CPK fraction with the increase of ischemia time (Fig. 2) from 789 units/l in a control up to 1178, 1346 and 167 units/l after 1, 2 and 3 h of ischemia (without muscle stimulation), respectively, is the result of pathological destruction of myocytes' cell membrane that is followed by intracellular-enzymes' release into the tissue environment. This is also the reason for the increase in CPK level after activation of ischemia-damaged muscle from 854 units/l in a control (intact rats) to 1334, 1664 and 2208 units/l after 1, 2 and 3 h of ischemia, respectively. It is important to note that, in active state of a muscle, a CPK level after 1 h of ischemia is almost equal to that after 2 h of ischemia but for an inactive muscle. After 2 h of ischemia in active muscle, a CPK output is the same as in resting muscle after 3 h of ischemia.

LDH catalyses oxidation of lactate to pyruvate with generation of



**Fig. 2.** Levels of enzymes (CPK and LDH) and their metabolic products (creatinine and LA) in blood of rats without muscle stimulation (*a*) and after 30 min of stimulation with 2 Hz-frequency of a current (*b*): control—intact rats; 1, 2 and 3—experimental rats under ischemia-reperfusion trauma of muscle for 1, 2 and 3 h, respectively. Values are  $M \pm SD$ ,  $n = 10$ ; \* $p < 0.05$  in comparison with control (experiment without muscle stimulation); \*\* $p < 0.05$  in comparison with control (experiment with muscle stimulation).

NADP in almost all cells in the body. In diseases, which are followed with tissue damage and cell destruction, the LDH blood level increases. The LDH concentration had elevated after even 1 h of ischemia of *musculus soleus* (without stimulation): from 261 units/l in a control (intact rats) to 578 units/l (Fig. 2). Moreover, it was increasing with the enlargement of ischemia period: up to 649 and 742 units/l for 2 and 3 h of ischemia, respectively. These data are consistent with those from other studies [2, 3, 22] in the aspect of LDH concentration increases in response to enlargement of ischemia duration. Activation of ischemic muscle results in significant increase of LDH level, namely, up to 690, 724 and 887 units/l for 1, 2 and 3 h of ischemia, accordingly. It is worth mentioning that mostly LDH concentration was higher in active ischemic muscle than its level in inactive muscle during increase of ischemia time.

Creatinine is formed in muscles from creatine, which provides the body with energy for muscle contraction. In case of ischemia–reperfusion trauma, significant increase of creatinine release from impaired tissue occurs. This creatinine elevation is observed after even 1 h of muscle ischemia (Fig. 2) and reaches from 50 to 98  $\mu\text{M/l}$  comparatively to the control group (intact rats). At ischemia time of 2 or 3 h, a creatinine level rises up to 161 or 167  $\mu\text{M/l}$ , respectively. This is the evidence of serious mechanic damage of muscular fibres in experimental limb. At 30 min of muscle activation, a creatinine level increases a little (from 50 to 54  $\mu\text{M/l}$ ) in a control (intact rats) and illustrates long relaxation activity of experimental muscle. The described elevation of a creatinine level is much higher under ischemia: 98  $\mu\text{M/l}$  without activation and 134  $\mu\text{mol/l}$  during muscle activation at 1 h of ischemia, 121 and 164  $\mu\text{M/l}$ —at 2 h of ischemia, as well as 167 and 208  $\mu\text{M/l}$  after 3 h of ischemia. Finally, as well as in case of a CPK, in active state of a muscle, a creatinine level after 1 and 2 h of ischemia is almost equal to that after 2 and 3 h of ischemia, respectively, but for an inactive muscle.

LA level significantly increased compared to the control value 4.2 mM/ml for 1, 2 and 3 h of muscle ischemia and was 7.7, 10.8 and 14.1 mM/ml without muscle activation, accordingly (Fig. 2). After stimuli, these rates increased to 15.4, 17.4 and 19.3 mM/ml, respectively, with a significant increase in the level of LA in control (intact rats)—12.8 mM/ml.

Membrane lipids become more sensitive for peroxidation after cell death, which occurs in severe forms of ischemia. This should be taken into account in evaluation of the general state of ischemic muscle. There are well-known mechanisms for elimination of the harmful hydroperoxides of fatty acids [2, 26]. Nevertheless, when they are overloaded, it is obvious that damaged cell is going to die. This actually happens under severe ischemia. Collagen and hyaluronic acids are

those extracellular components, which are mostly affected by free radicals. Thus, an activation of free-radical formation under ischemia triggers the complex process that complicates determination of the level of ischemic trauma based on biochemical parameters [27].

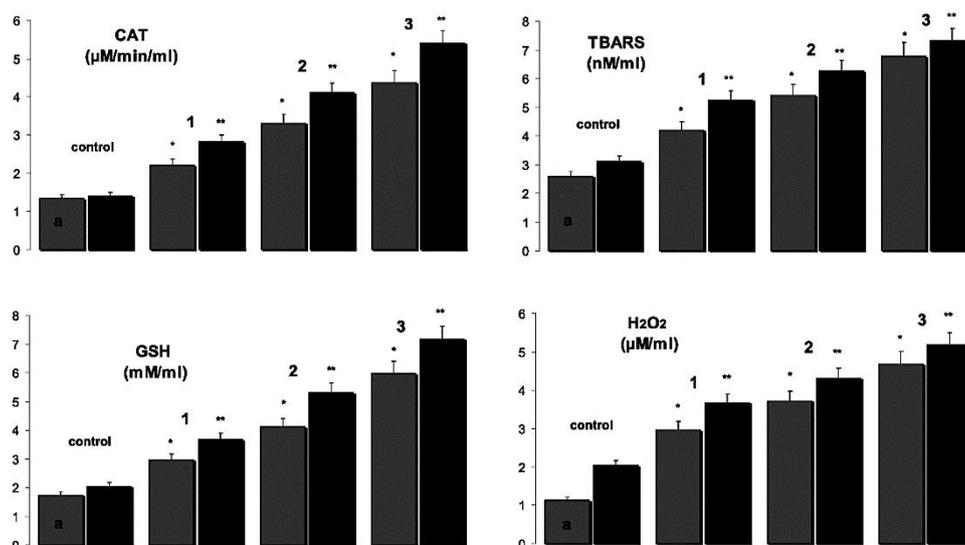
Obtained data give the evidence that ischemic cell damage is a two-stage process with the primary effect during ischemia itself and secondary during reperfusion [28]. Primary effects of ischemia are well characterized; energy deficit in the cell that causes homeostasis and ion gradients shifting accompanied with enzymatic insufficiency lead to the cell death. Injury due to reperfusion is developed because of free radicals, endothelial factors and neutrophils [28]. Under ischemia injury during the reperfusion time, several types of free radicals are formed, among which the most reactive is hydroxyl due to its ability to trigger LPO. Endothelium is the most sensitive in this case. Its damage changes the intracellular environment, can provoke muscular fibre fragmentation and neutrophils chemotaxis. Ischemia–reperfusion impairs the balance that maintains homeostasis in microcirculation. It results in involvement, activation, adhesion and migration of neutrophils that leads to local tissue destruction by released proteases and free radicals [3, 4].

At the same time under prolonged stimulation of a muscle, the changes in its metabolism rise that is the main factor in the development of muscular fatigue. Special tests have revealed accumulation of LPO derivatives and changes in antioxidants quantity in muscular tissue that becomes fatigued [29, 30]. Obtained data demonstrate the elevated level of such indicators of LPO and oxidative stress as CAT, TBARS, GSH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> after activity of muscle.

Experiments on ischemic inactive muscles show that these biochemical markers were significantly higher in comparison with intact muscles and, for 1, 2 and 3 h of ischemia, they were as follow: 2.9%, 145.1% and 224.3%—for CAT; 62.5%, 109.2% and 161.7%—for TBARS; 71.6%, 138.1% and 245.6%—for GSH, as well as 262%, 329% and 414%—for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Fig. 3).

After 30 min of muscle stimulation, levels of these substances substantially rise in comparison with inactive muscle with the same rate of ischemic trauma. Increase of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under physical activity of ischemic muscle leads to the elevation of CAT activity. CAT develops protective antioxidant function facilitating transformation of hydrogen peroxide into water and oxygen [30]. In experiments, a CAT level significantly raises from 2.21 to 2.83  $\mu\text{M}/\text{min}/\text{ml}$  (28%) in a muscle under 1 h of ischemia, from 3.31 to 4.12  $\mu\text{M}/\text{min}/\text{ml}$  (24%) in 2 h of ischemia, and from 4.48 to 5.41  $\mu\text{M}/\text{min}/\text{ml}$  (22%) in case of 3 h of ischemia (Fig. 3).

During an activation of ischemic muscle, the elevation of a TBARS level was found from 4.21 to 5.25 nM/ml (24%), from 5.42 to 6.26 nM/ml (15%), and from 6.78 to 7.32 nM/ml (7.9%) for 1, 2, and 3 h of



**Fig. 3.** Components of antioxidant system in blood of rats without muscle stimulation (a) and after 30 min of stimulation with 2 Hz-frequency of a current (b): control—intact rats; 1, 2 and 3—experimental rats under ischemia–reperfusion trauma of muscle for 1, 2 and 3 h, respectively. Values are  $M \pm SD$ ,  $n = 10$ ; \* $p < 0.05$  in comparison with control (experiment without muscle stimulation); \*\* $p < 0.05$  in comparison with control (experiment with muscle stimulation).

ischemia, respectively, compared to resting ischemic muscle (Fig. 3).

Increased quantity of GSH in stimulated ischemic muscle (in comparison with that muscle in rest) indicates a compensatory activation of endogenous antioxidant system in response to the irritant of a threshold value (Fig. 3). A significant decrease of GSH and increase of its oxidized form under intensive physical activity were described in Ref. [30]. Investigation shows the elevation of GSH level from 2.97 to 3.68 mM/ml (23%) for 1 h of ischemia, from 4.12 to 5.32 mM/ml (29%) for 2 h of ischemia, and from 5.98 to 7.18 mM/ml (20%) for 3 h of ischemia.

Based on the data obtained, it can be concluded that, during the induced muscle stimulation, the level of LPO and oxidative stress markers TBARS, CAT and GSH increased by more than 20% ( $p < 0.05$ ) in comparison with their levels in muscle at rest.

A significant increase in the amount of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the stimulated ischemic muscle in comparison with the muscle at rest was established. Quantitative indices were 3.68, 4.32 and 5.15 µM/ml, respectively, for 1, 2 and 3 h of muscle ischemia. In percentage rate to ischemic muscle without activation, the growth of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> level was 123%, 116% and 110% (Fig. 3).

Thus, we showed that muscle stimulation led to an increase in the metabolic products (LA) and intensification of the oxidative processes, namely, a significant increase in ROS production and LPO. As a result, an increase in CAT and GSH activity relative to the intact muscle occurs. The increased LA level further reduced the pH value, which could induce various biochemical and physiological effects during muscular contractions, including glycolysis, phosphofructokinase and calcium release. Therefore, LA is an important marker for evaluating the degree of fatigue of a living organism.

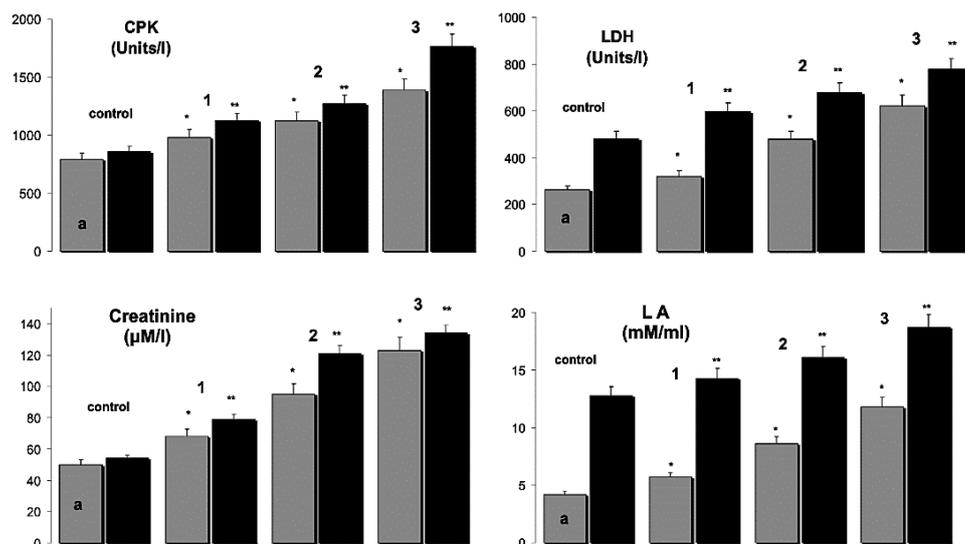
With a moderate external load on the muscle, the metabolism in it occurs aerobically. In the muscle, which is actively contracting, metabolism increases significantly that leads to accumulation of products of secondary oxidation in the muscle fibres [31]. It was proved that such metabolic processes become a source of ROS and contribute to the intensification of LPO [32, 33]. The presence of such metabolic products increases the level of ischemic damage and prevents an adequate diagnosis of ischemic injury levels. In this case, an antioxidant therapy may be effective.

In the case of water-soluble C<sub>60</sub> fullerene introduction, all aforementioned biochemical markers of muscle tissue damage tended to decrease regardless of muscle-ischemia duration. So, the CPK level was 978, 1123 and 1388 units/l for inactivated muscle, and 1121, 1267 and 1764 units/l for activated muscle for 1, 2 and 3 h ischemia, respectively (Fig. 4). The therapeutic effect of C<sub>60</sub>FAS compared to ischemic animals without C<sub>60</sub> fullerene introduction (Fig. 2) was 83%, 83% and 82% for inactivated muscle, and 84%, 76% and 79% for activated muscle for 1, 2 and 3 h of ischemia, respectively.

The LDH level was 321, 478 and 623 units/l for inactivated muscle, and 598, 678 and 776 units/l for activated muscle for 1, 2 and 3 h of ischemia, respectively (Fig. 4). The therapeutic effect of C<sub>60</sub>FAS compared to ischemic animals without C<sub>60</sub> fullerene introduction (Fig. 2) was 65%, 73% and 82% for inactivated muscle, and 86%, 83% and 87% for activated muscle for 1, 2 and 3 h of ischemia, respectively.

The level of creatinine was 68, 95 and 123  $\mu$ M/l for inactivated muscle, and 79, 121 and 134  $\mu$ M/l for activated muscle for 1, 2 and 3 h of ischemia, respectively (Fig. 4). The therapeutic effect of C<sub>60</sub>FAS compared to ischemic animals without C<sub>60</sub>-fullerene introduction (Fig. 2) was 69%, 73% and 79% for inactivated muscle, and 57%, 64% and 73% for activated muscle for 1, 2 and 3 h of ischemia, respectively.

Finally, the LA level was 5.7, 8.6 and 11.8 mM/ml for inactivated muscle, and 14.3, 16.1 and 18.7 mM/ml for activated muscle for 1, 2 and 3 h of ischemia, respectively (Fig. 4). The therapeutic effect of C<sub>60</sub>FAS compared to ischemic animals without C<sub>60</sub>-fullerene introduction (Fig. 2) was 74%, 77% and 83% for inactivated muscle, and 92%, 92% and 96% for activated muscle for 1, 2 and 3 h of ischemia, respec-



**Fig. 4.** Levels of enzymes (CPK and LDH) and their metabolic products (creatinine and LA) in blood of rats without muscle stimulation (*a*) and after 30 min of stimulation with 2 Hz-frequency of a current (*b*): control—intact rats after intramuscular injection of 1 mg/kg saline; 1, 2 and 3—experimental rats after intramuscular injection of 1 mg/kg C<sub>60</sub>FAS under ischemia–reperfusion trauma of muscle for 1, 2 and 3 h, respectively. Values are  $M \pm SD$ ,  $n = 10$ ; \* $p < 0.05$  in comparison with control (experiment without muscle stimulation); \*\* $p < 0.05$  in comparison with control (experiment with muscle stimulation).

tively.

After water-soluble C<sub>60</sub>-fullerene introduction, a decrease in the levels of LPO and oxidative stress markers was established. So, the CAT level was 2.02, 2.87 and 3.43 μM/min/ml for inactivated muscle, and 2.2, 3.41 and 4.11 μM/min/ml for activated muscle for 1, 2 and 3 h of ischemia, respectively (Fig. 5). The therapeutic effect of C<sub>60</sub>FAS compared to ischemic animals without C<sub>60</sub>-fullerene introduction (Fig. 3) was 91%, 86% and 78% for inactivated muscle, and 77%, 72% and 75% for activated muscle for 1, 2 and 3 h of ischemia, respectively.

The TBARS level was 3.77, 4.02 and 5.15 nM/ml for inactivated muscle and 4.05, 5.23 and 6.31 nM/ml for activated muscle for 1, 2 and 3 h of ischemia, respectively (Fig. 5). The therapeutic effect of C<sub>60</sub>FAS compared to ischemic animals without C<sub>60</sub>-fullerene introduction (Fig. 3) was 89%, 74% and 79% for inactivated muscle, and 77%, 82% and 79% for activated muscle for 1, 2 and 3 h of ischemia, respectively.

The GSH level was 2.21, 3.45 and 4.28 mM/ml for inactivated muscle, and 3.04, 4.56 and 5.88 mM/ml for activated muscle for 1, 2 and 3 h of ischemia, respectively (Fig. 5). The therapeutic effect of C<sub>60</sub>FAS

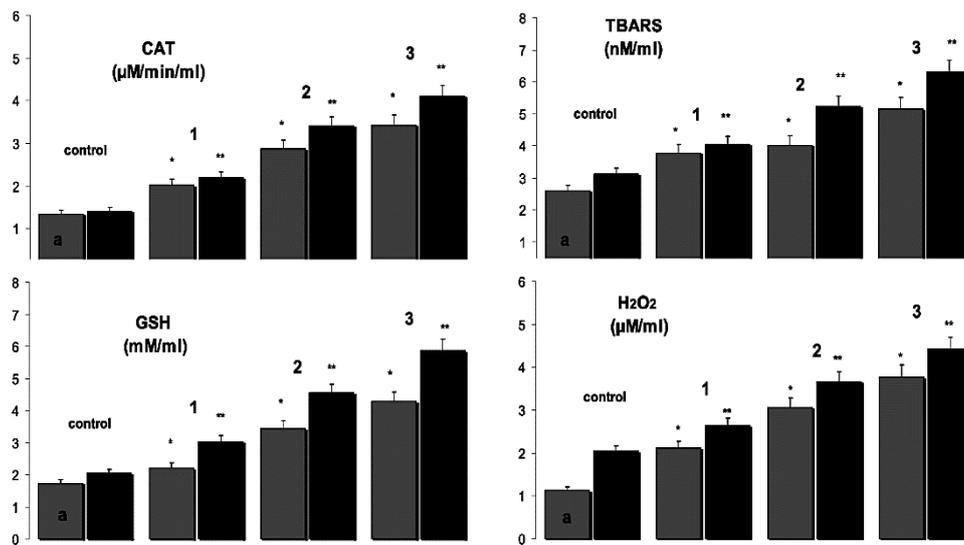


Fig. 5. Components of antioxidant system in blood of rats without muscle stimulation (a) and after 30 min of stimulation with 2 Hz-frequency of a current (b): control—intact rats after intramuscular injection of 1 mg/kg saline; 1, 2 and 3—experimental rats after intramuscular injection of 1 mg/kg C<sub>60</sub>FAS under ischemia–reperfusion trauma of muscle for 1, 2 and 3 h, respectively. Values are  $M \pm SD$ ,  $n = 10$ ; \* $p < 0.05$  in comparison with control (experiment without muscle stimulation); \*\* $p < 0.05$  in comparison with control (experiment with muscle stimulation).

compared to ischemic animals without C<sub>60</sub>-fullerene introduction (Fig. 3) was 74%, 83% and 72% for inactivated muscle, and 82%, 85% and 81% for activated muscle for 1, 2 and 3 h of ischemia, respectively.

Finally, the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> level was 2.12, 3.06 and 3.78 μM/ml for inactivated muscle, and 2.65, 3.67 and 4.43 μM/ml for activated muscle for 1, 2 and 3 h of ischemia, respectively (Fig. 5). The therapeutic effect of C<sub>60</sub>FAS compared to ischemic animals without C<sub>60</sub>-fullerene introduction (Fig. 3) was 71%, 82% and 80% for inactivated muscle, and 72%, 84% and 85% for activated muscle for 1, 2 and 3 h of ischemia, respectively.

Thus, the treatment groups marked tendency to decrease above-mentioned biochemical parameters at average by 20–25% compared to animals without C<sub>60</sub>-fullerene application.

During ischemia development, there is a significant depletion of cellular energy substances, especially, ATP decomposition, which leads to a sharp disruption of homeostasis and loss of ionic gradient through cell membranes [34]. At the same time, there are NAD, lactate and H<sup>+</sup> accumulation, and, consequently, acidification of the intracellular and extracellular media [35]. The ATP-production decrease suppresses the

activity of  $\text{Na}^+-\text{K}^+$ -ATPase that leads to increase in intracellular  $\text{Na}^+$  concentration and, as a consequence, intracellular  $\text{Ca}^{2+}$  [36]. The high  $\text{K}^+$  content causes a delay in the action potential generation and, accordingly, its distribution in T-tubes [37]. It can be assumed that ionic changes impair the ability of muscle to respond to electrical impulses, because the loss of ischemic muscle ability to a contraction is associated with the depolarization of membrane systems of myocytes and violation of intracellular conductivity that prevents the development of excitation and leads to its extinction.

At the same time, the ischemic injury leads to the ROS overabundance [38]. It was shown that ROS are formed during both ischemia and reperfusion. The main radicals produced in the myocytes are superoxide anion ( $\text{O}_2^-$ ) and nitric oxide (NO), which lead to the formation of several secondary reactive compounds such as hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), hydroxyl radicals (HO $\cdot$ ), and peroxynitrites (ONOO $^-$ ) [39]. In case of ischemia, a xanthine dehydrogenase, which is contained in the microvascular endothelial cells of the skeletal muscle, converted into xanthine oxidase [40], which, in turn, catalyses the conversion of hypoxanthine to xanthine by forming a superoxide anion. Other potentially important sources of free radicals' generation include NADP oxidase, NO synthase and XO [41]. It has been established that physical activity results in muscles' fatigue and  $\text{H}_2\text{O}_2$  formation that normally do not have a significant effect on changes in myoplasmic  $\text{Ca}^{2+}$  levels during single and tetanus muscle contractions [40, 42], but, in case of ischemia, they inhibit  $\text{Ca}^{2+}$  withdrawal from a sarcoplasmic reticulum during muscle contraction.

The obtained results show the pronounced therapeutic effect of  $\text{C}_{60}$  fullerene on the ischemic pathological process development in a *musculus soleus* of rats. Such impact, in our opinion, is due to the neutralization of part of the ROS by water-soluble  $\text{C}_{60}$  fullerenes at the early stage of the development of the ischemic process.

Thus, the development of biomedical nanotechnologies using the water-soluble pristine  $\text{C}_{60}$  fullerenes, as powerful antioxidants [43], opens up new opportunities in the therapy and prevention of the skeletal-muscles' ischemic pathologies, in the basis of which is the action of free radical processes.

## REFERENCES

1. B. Erkut, A. Özyazıcıoğlu, B. S. Karapolat, C. U. Koçoğulları, S. Keles, A. Ateş, C. Gundogdu, and H. Kocak, *Drug Target Insights*, **2**: 249 (2007).
2. A. J. Carvalho, N. H. McKee, and H. J. Green, *Plast. Reconstr. Surg.*, **99**, No. 1: 163 (1997).
3. S. Cuzzocrea, D. P. Riley, A. P. Caputi, and D. Salvemini, *Pharmacol. Rev.*, **53**, No. 1: 135 (2001).

4. H. Amani, R. Habibey, S. J. Hajmiresmail, S. Latifi, H. Pazoki-Toroudi, and O. Akhavan, *J. Mater. Chem. B*, **5**, No. 48: 9452 (2017).
5. P. J. Krustic, E. Wasserman, P. N. Keizer, J. R. Morton, and K. F. Preston, *Science*, **254**, No. 5035: 1183 (1991).
6. 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).
7. D. M. Nozdrenko, D. O. Zavodovsky, T. Yu. Matvienko, S. Yu. Zay, K. I. Bogutska, Yu. I. Prylutsky, U. Ritter, and P. Scharff, *Nanoscale Res. Lett.*, **12**: 115 (2017); doi: [10.1186/s11671-017-1876-4](https://doi.org/10.1186/s11671-017-1876-4).
8. D. M. Nozdrenko, K. I. Bogutska, O. Yu. Artemenko, N. Ye. Nurishchenko, and Yu. I. Prylutsky, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **16**, No. 4: 745 (2018).
9. J. Kolosnjaj, H. Szwarc, and F. Moussa, *Adv. Exp. Med. Biol.*, **620**: 168 (2007); doi: [10.1007/978-0-387-76713-0\\_13](https://doi.org/10.1007/978-0-387-76713-0_13).
10. S. V. Prylutska, I. I. Grynyuk, S. M. Grebinyk, O. P. Matyshevska, Yu. I. Prylutsky, U. Ritter, C. Siegmund, and P. Scharff, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, **40**, No. 4: 238 (2009).
11. G. V. Andrievsky, V. Klochkov, and L. Derevyanchenko, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **13**: 363 (2005).
12. C. Richardson, D. Schuster, and S. Wilson, *Proc. Electrochem. Soc.*, PV2000-9: 226 (2000).
13. F. Moussa, F. Trivin, R. Ceolin, M. Hadchouel, P. Y. Sizaret, V. Greugny, C. Fabre, A. Rassat, and H. Szwarc, *Fullerene Science and Technology*, **4**: 21 (1996).
14. N. Gharbi, M. Pressac, M. Hadchouel, H. Szwarc, S. R. Wilson, and F. Moussa, *Nano Lett.*, **5**, No. 12: 2578 (2005); doi: [10.1021/nl051866b](https://doi.org/10.1021/nl051866b).
15. T. I. Halenova, I. M. Vareniuk, N. M. Roslova, M. E. Dzerzhynsky, O. M. Savchuk, L. I. Ostapchenko, Yu. I. Prylutsky, U. Ritter, and P. Scharff, *RSC Adv.*, **6**, No. 102: 100046 (2016); doi: [10.1039/c6ra20291h](https://doi.org/10.1039/c6ra20291h).
16. M. Tolkachov, V. Sokolova, V. Korolovych, Yu. Prylutsky, M. Epple, U. Ritter, and P. Scharff, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, **47**, Nos. 2–3: 216 (2016).
17. Y. Yasynskiy, A. Protsenko, O. Maistrenko, V. Rybalchenko, Yu. Prylutsky, E. Tauscher, U. Ritter, and I. Kozeretska, *Toxicol. Lett.*, **310**: 92 (2019); doi: [10.1016/j.toxlet.2019.03.006](https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2019.03.006).
18. I. V. Vereshchaka, N. V. Bulgakova, A. V. Maznychenko, O. O. Gonchar, Yu. I. Prylutsky, U. Ritter, W. Moska, T. Tomiak, D. M. Nozdrenko, I. V. Mishchenko, and A. I. Kostyukov, *Front. Physiol.*, **9**: 517 (2018); doi: [10.3389/fphys.2018.00517](https://doi.org/10.3389/fphys.2018.00517).
19. S. V. Eswaran, *Curr. Sci.*, **114**, No. 9: 1846 (2018).
20. A. Golub, O. Matyshevska, S. Prylutska, V. Sysoyev, L. Ped, V. Kudrenko, E. Radchenko, Yu. Prylutsky, P. Scharff, and T. Braun, *J. Mol. Liq.*, **105**, Nos. 2–3: 141 (2003).
21. U. Ritter, Yu. I. Prylutsky, M. P. Evstigneev, N. A. Davidenko, V. V. Cherepanov, A. I. Senenko, O. A. Marchenko, and A. G. Naumovets, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **23**, No. 6: 530 (2015).
22. D. N. Nozdrenko, A. N. Shut, and Y. I. Prylutsky, *Biopolym. Cell*, **24**, No. 1: 80 (2005).
23. D. M. Nozdrenko, O. M. Abramchuk, V. M. Soroca, and N. S. Miroshnichenko,

- Ukr. Biochem. J.*, **87**, No. 5: 38 (2015); doi: <http://dx.doi.org/10.15407/ubj87.05.038>.
24. S. Y. Zay, D. O. Zavodovskyi, K. I. Bogutska, D. N. Nozdrenko, and Yu. I. Prylutskyi, *Fiziol. Zh.*, **62**, No. 3: 66 (2016).
  25. A. Vignaud, C. Hourde, F. Medja, O. Agbulut, G. Butler-Browne, and A. Ferry, *J. Biomed. Biotechnol.*, **2010**: 724914 (2010); doi: [10.1155/2010/724914](https://doi.org/10.1155/2010/724914).
  26. S. Loerakker, C. W. Oomens, E. Manders, T. Schakel, D. L. Bader, F. P. Baaijens, K. Nicolay, and G. J. Strijkers, *Magn. Reson. Med.*, **66**, No. 2: 528 (2011); doi: [10.1002/mrm.22801](https://doi.org/10.1002/mrm.22801).
  27. Z. Turóczy, P. Arányi, Á. Lukáts, D. Garbaisz, G. Lotz, L. Harsányi, and A. Szijártó, *PLoS One*, **9**, No. 1: e84783 (2014); doi: [10.1371/journal.pone.0084783](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0084783).
  28. I. B. Rácz, G. Illyés, L. Sarkadi, and J. Hamar, *J. Eur. Surg. Res.*, **29**, No. 4: 254 (1997).
  29. D. M. Nozdrenko, K. I. Bogutska, Yu. I. Prylutskyi, V. F. Korolovych, M. P. Evstigneev, U. Ritter, and P. Scharff, *Fiziol. Zh.*, **61**, No. 2: 48 (2015).
  30. Yu. I. Prylutskyi, I. V. Vereshchaka, A. V. Maznychenko, N. V. Bulgakova, O. O. Gonchar, O. A. Kyzyma, U. Ritter, P. Scharff, T. Tomiak, D. M. Nozdrenko, I. V. Mischenko, and A. I. Kostyukov, *J. Nanobiotechnol.*, **15**: 8 (2017); doi: [10.1186/s12951-016-0246-1](https://doi.org/10.1186/s12951-016-0246-1).
  31. D. P. Casey and M. J. Joyner, *J. Appl. Physiol.*, **111**: 1527 (2011); doi: [10.1152/jappphysiol.00895.2011](https://doi.org/10.1152/jappphysiol.00895.2011).
  32. B. Halliwell and J. M. C. Gutteridge, *Free Radicals in Biology and Medicine* (Oxford: Clarendon Press: 1989).
  33. L. L. Ji, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **222**: 283 (1999).
  34. B. Lu, K. Kwan, Y. A. Levine, P. S. Olofsson, H. Yang, J. Li, S. Joshi, H. Wang, U. Andersson, S. S. Chavan, and K. J. Tracey, *Mol. Med.*, **20**: 350 (2014); doi: [10.2119/molmed.2013.00117](https://doi.org/10.2119/molmed.2013.00117).
  35. H. Hagberg, *Pflügers Arch.*, **404**: 342 (1985).
  36. T. Ivanics, Z. Miklós, Z. Ruttner, S. Bátkai, D. W. Slaaf, R. S. Reneman, A. Tóth, and L. Ligeti, *Pflügers Arch.*, **440**, No. 2: 302 (2000).
  37. D. A. Jones, *Physiol. Scand.*, **156**, No. 3: 265 (1996).
  38. R. Assaly, A. D. Tassigny, S. Paradis, S. Jacquin, A. Berdeaux, and D. Morin, *Eur. J. Pharmacol.*, **675**, Nos. 1–3: 6 (2012); doi: [10.1016/j.ejphar.2011.11.036](https://doi.org/10.1016/j.ejphar.2011.11.036).
  39. E. Barbieri and P. Sestili, *J. Signal Transduct.*, article ID 982794 (2012); <http://dx.doi.org/10.1155/2012/982794>.
  40. V. L. Vega, L. Mardones, M. Maldonado, S. Nicovani, V. Manriquez, J. Roa, and P. H. Ward, *Shock*, **14**, No. 5: 565 (2000).
  41. N. Baudry, E. Laemmel, and E. Vicaut, *Am. J. Physiol. Heart Circ. Physiol.*, **294**, No. 2: H821 (2008); doi: [10.1152/ajpheart.00378.2007](https://doi.org/10.1152/ajpheart.00378.2007).
  42. M. J. Jackson, *Antioxid. Redox Signal*, **15**, No. 9: 2477 (2011); doi: [10.1089/ars.2011.3976](https://doi.org/10.1089/ars.2011.3976).
  43. O. O. Gonchar, A. V. Maznychenko, N. V. Bulgakova, I. V. Vereshchaka, T. Tomiak, U. Ritter, Yu. I. Prylutskyi, I. M. Mankovska, and A. I. Kostyukov, *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, article ID 2518676 (Austin, TX, USA: Landes Bioscience: 2018); <https://doi.org/10.1155/2018/2518676>.

PACS numbers: 68.37.Hk, 68.43.Mn, 68.43.Nr, 75.50.Tt, 78.67.Rb, 81.07.Wx, 81.16.Be

## Nickel–Yttrium Ferrite Nanopowders for Solving Environmental Problems

B. K. Ostafiychuk, V. S. Bushkova, N. I. Riznychuk, R. S. Solovei,  
and I. P. Yaremiy

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str.,  
UA-76025 Ivano-Frankivsk, Ukraine*

Among the family of spinel ferrites, nickel ferrite  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  obtained by ceramic technology was widely studied due to its tremendous properties such as high electromagnetic performance, excellent chemical stability and mechanical hardness, and moderate saturation magnetization, making it as a good contender for the application as soft magnets and low-loss materials at high frequencies. The structure, mechanical, magnetic, electrical, and dielectric properties of nickel ferrite are dependent on several factors including the method of fabrication, sintering time and temperature, chemical composition, type and amount of dopant, grain structure. The sol–gel processing with autocombustion (SGA) technique was used for the synthesis of  $\text{NiY}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) ferrite nanoparticles. The mixed solution was dried at temperature around 403 K. During evaporation, the solution becomes viscous and finally formed as a xerogel. At further elevation of temperature, the organic constituents are decomposed with the generation of gases such as  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ ; therefore, the xerogel automatically ignited. The autocombustion was completed within a few seconds, yielding the nanopowders of nickel–yttrium ferrites. The XRD results confirm single-phase formation of the as-prepared  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  sample. The powders substituted with  $\text{Y}^{3+}$  ions, except the spinel-type phase, contain additional  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  phases too. The powder sizes decrease from 43 nm to 17 nm with increase in amount of  $\text{Y}^{3+}$  ions. The EDX results confirm the presence of Ni, Fe, Y, and O elements in Ni–Y-ferrite powders. The infrared (IR) spectra were recorded at the room temperature in the range from  $400\text{ cm}^{-1}$  to  $4000\text{ cm}^{-1}$ ; they confirm the spinel structure. As found, the adsorption capacity of Ni–Y ferrite increases, while the substitutions with  $\text{Y}^{3+}$  ions increase. The adsorption process increases with increasing pH, has a maximum at  $\text{pH} = 7$ , and depends on the dye type.

Серед феритів зі структурою шпінелі властивості фериту ніклю  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , одержаного за керамічною технологією, є широко вивчені, оскільки він

має високу електромагнетну продуктивність, відмінні хемічну стабільність і механічну твердість, а також помірну намагнетованість насити, що робить його хорошим претендентом для застосування як м'якого магнетного матеріалу з низькими втратами на високих частотах. Структура, механічні, магнетні, електричні та діелектричні властивості фериту нікелю залежать від декількох чинників, включаючи спосіб приготування, час і температуру спікання, хемічний склад, тип і кількість легувальної домішки та зернисту структуру. Наночастинки феритів  $\text{NiY}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x = 0,0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5$ ) були синтезовані за допомогою методи золь-гель за участю автогоріння (ЗГА). Одержаний розчин було висушено за температури близько 403 К. Під час випарювання розчин поступово ставав в'язким, в результаті чого сформувався ксерогель. За подальшого підвищення температури органічні складові розклагалися з утворенням газів, таких як  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ . Процес автоматичного згорання ксерогелю завершився протягом декількох секунд, що привело до утворення нанопорошків нікель-ітрійових феритів. Результати X-променевого дослідження підтверджують утворення однофазного зразка  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Заміщені йонами  $\text{Y}^{3+}$  порошки, крім фази шпінелі, містять також додаткові фази  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  і  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Із збільшенням кількості йонів  $\text{Y}^{3+}$  розміри порошків феритів зменшуються від 43 нм до 17 нм. Результати EDX-аналізи підтверджують наявність елементів Ni, Fe, Y і O у порошках Ni-Y-феритів. Інфрачервоні спектри реєстрували за кімнатної температури в діапазоні від  $400\text{ см}^{-1}$  до  $4000\text{ см}^{-1}$ ; вони також підтверджують, що порошки мають структуру шпінелі. Встановлено, що адсорбційна здатність Ni-Y-феритів зростає, в той час як заміщення йонами  $\text{Y}^{3+}$  збільшується. Процес адсорбції зростає зі збільшенням рівня рН, є максимальним при рН = 7 і залежить від типу барвника.

Среди ферритов со структурой шпинели свойства феррита никеля  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , полученного по керамической технологии, широко изучены, так как он обладает высокой электромагнитной проводимостью, отличной химической стабильностью и механической твердостью, а также умеренной намагниченностью насыщения, что делает его хорошим претендентом для применения как мягкого магнитного материала с низкими потерями на высоких частотах. Структура, механические, магнитные, электрические и диэлектрические свойства феррита никеля зависят от нескольких факторов, включая способ приготовления, время и температуру спекания, химический состав, тип и количество легирующей примеси, зернистую структуру. Наночастицы ферритов  $\text{NiY}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x = 0,0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5$ ) были синтезированы с помощью метода золь-гель с участием автосгорания (ЗГА). Полученный раствор был высушен при температуре около 403 К. Во время выпаривания раствор постепенно становился вязким, в результате чего сформировался ксерогель. При дальнейшем повышении температуры органические составляющие разложились с образованием газов, таких как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Процесс автоматического сгорания ксерогелей завершился в течение нескольких секунд, что привело к образованию нанопорошков никель-иттриевых ферритов. Результаты рентгеновских исследований подтверждают образование однофазного образца  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Замещенные ионами  $\text{Y}^{3+}$  порошки, кроме фазы шпинели, содержат дополнительные фазы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . С

увеличением количества ионов  $Y^{3+}$  размеры порошков ферритов уменьшаются от 43 нм до 17 нм. Результаты EDX-анализа подтверждают наличие элементов Ni, Fe, Y и O в порошках Ni–Y-ферритов. Инфракрасные спектры регистрировали при комнатной температуре в диапазоне от  $400\text{ см}^{-1}$  до  $4000\text{ см}^{-1}$ ; они также подтверждают, что порошки имеют структуру шпинели. Установлено, что адсорбционная способность Ni–Y-ферритов растёт, в то время как замещение ионами  $Y^{3+}$  увеличивается. Процесс адсорбции возрастает с увеличением уровня pH, является максимальным при  $\text{pH} = 7$  и зависит от типа красителя.

**Key words:** ferrite, nanopowder, EDX analysis, IR spectroscopy, adsorption capacity.

**Ключові слова:** ферит, нанопорошок, EDX-аналіза, ІЧ-спектроскопія, вбирна здатність.

**Ключевые слова:** феррит, нанопорошок, EDX-анализ, ИК-спектроскопия, адсорбционная способность.

*(Received 26 March, 2019; after revision, 31 March, 2019)*

## 1. INTRODUCTION

The development of society is inextricably linked with the increase in volumes of toxic waste that the environment cannot reprocess. With wastewater from industrial enterprises, a significant amount of pollution enters in the environment that is environmentally inappropriate. The most dangerous pollutants are highly toxic heavy metal ions. In recent years, the adsorption process in conjunction with magnetic separation technology is widely used to remove dyes from sewage. In this case, nanosize magnetic materials are used for production magnetic nanosorbents [1].

Recently, several works [2, 3] have been published, in which the removal of dyes from sewage by means of spinel oxide materials is investigated. The ferrites with spinel structure are widely used as refractory materials, catalysts or carriers of catalysts, humidity sensors, microwave dielectric and ceramic capacitors [4, 5].

The nanopowder spinel oxide materials have high mechanical strength, good thermal stability, and firmness to chemical influences. They are also durable and inexpensive. Nanosize spinel magnetic particles are effective adsorbents in connection with their large surface area. Since, ferrites with a spinel structure exhibit good magnetic properties their unique advantage is the easy separation under the action of an external magnetic field. This leads to their widespread use, in particular for the separation of dyes.

The nickel ferrite  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  is a soft magnetic material, which

crystallizes to the cubic mixed spinel structure with space group  $Fd3m$  [6]. This compound is represented as  $(\text{Ni}_{\delta}^{2+}\text{Fe}_{1-\delta}^{3+})[\text{Ni}_{1-\delta}^{2+}\text{Fe}_{1+\delta}^{3+}]\text{O}_4$ , where cations inside the round and square brackets occupy  $A$ -sites and  $B$ -sites, respectively, and  $\delta$  (degree of inversion) depends on thermal history and preparation condition. Its magnetic ordering temperature is of about  $580^{\circ}\text{C}$  [7] that is far above the room temperature. It exhibits moderate saturation magnetization, excellent chemical, thermal and structural stability at room temperature [8]. Hence, this material is a promising candidate for a wide variety of technological applications at room temperature such as drug delivery, magnetic sensors, actuators, memory and high frequency devices [9].

The magnetic behaviour in this material is governed by the spin coupling of the unpaired  $3d$  electrons of the  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  cations presented at the  $A$  and  $B$  sites. Among these superexchange interactions, the interaction between moments at the  $A$  and  $B$  sites is the strongest one, which mainly controls the magnetic behaviour of the  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

The physical properties of nickel ferrite nanoparticles depend upon its size and composition. The size of the particle can be controlled by restricting particle rate of the nucleation and its subsequent growth with introducing a large strain at the lattice site by incorporating suitable substituent element [10]. Rare earth elements ( $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ , etc.) have larger ionic size than that of the  $\text{Ni}$  and  $\text{Fe}$  ions. Substituting of rare earth cations at the  $\text{Ni}$  and/or  $\text{Fe}$  sites will create a large strain at the lattice site, which may restrict the rate of the nucleation of the particle and its subsequent growth.

The synthesis of rare earth cations substituted spinel ferrite by solid state route suffers from drawbacks like phase segregation of metal monoxides, hematite and orthoferrites even for very low concentration of rare earth cations substitution [11]. However, the synthesis of rare-earth substituted nanocrystalline spinel ferrites in single-phase form is possible using chemical route despite having big difference in ionic radius of rare-earth cations and  $\text{Ni}^{2+}$  or  $\text{Fe}^{3+}$  cations.

Hence, the present report is aimed to synthesis the nickel ferrites substituted by  $\text{Y}^{3+}$  cations using SGA-technique and investigates their structural, chemical, and adsorption properties.

## 2. EXPERIMENTS

Yttrium ( $\text{Y}^{3+}$ ) substituted nickel ferrite compound with empirical formula  $\text{NiY}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) has been synthesized by SGA-technique. The nickel nitrate ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), iron nitrate ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), yttrium nitrate ( $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), and citric

acid ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ) supplied with 99.9% purity were used as starting materials.

The x-ray diffraction patterns were recorded at room temperature on DRON 7 x-ray diffractometer using  $CuK_\alpha$  radiation. The morphology of nickel-manganese ferrite powders were observed by scanning electron microscopy (SEM) with a Hitachi S-4700 electron microscope operating at 20.0 kV. The atomic weight composition (%) of the constituent elements in the as-prepared samples was carried out by energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX) performed on the EXPERT 3L atomic composition analyser.

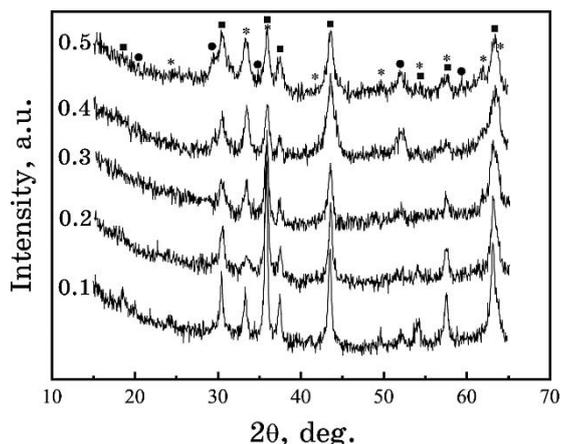
Infrared spectra (IR) for the gel precursor and the SGA powder were recorded on a NICOLETIS 10 spectrophotometer in the range 400–4000  $cm^{-1}$  by the KBr pellet method. Processing of the results was carried out in software OMNIC 8.1. The surface absorbance capability of  $NiY_xFe_{2-x}O_4$  nanoparticles were determined using Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface-area technique using  $N_2$  adsorption/desorption studies. The specific surface area of the samples was calculated for a linear graph of dependence  $1/[W(P_0/P) - 1]$  on  $P/P_0$  in the area of adsorption isotherm in limited range of  $P/P_0 = 0.05-0.35$ .

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. X-Ray Diffraction (XRD)

The XRD pattern recorded at room temperature for the samples  $NiY_{0.1}Fe_{1.9}O_4$ ,  $NiY_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ ,  $NiY_{0.3}Fe_{1.7}O_4$ ,  $NiY_{0.4}Fe_{1.6}O_4$  and  $NiY_{0.5}Fe_{1.5}O_4$  are shown in Fig. 1. The diffraction patterns consist of well-resolved peaks, which have been indexed to  $Fd3m$  space group in cubic symmetry. The peaks can be indexed to (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) and (440) planes.

For  $NiFe_2O_4$ , it has not been observed any additional peaks [4]. The powder doped with  $Y^{3+}$  ions, except the spinel-type phase, contains additional phases of  $\alpha-Fe_2O_3$  and  $Y_2O_3$ . The x-ray diffraction patterns of  $NiY_{0.5}Fe_{1.5}O_4$  powder confirm the presence of an additional phase of  $\alpha-Fe_2O_3$  because these powder has peaks at  $24.50^\circ$ ,  $33.44^\circ$ ,  $36.30^\circ$ ,  $41.62^\circ$ ,  $49.72^\circ$ ,  $54.33^\circ$ ,  $57.46^\circ$ ,  $62.05^\circ$ ,  $64.06^\circ$  from crystallographic planes (012), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (214), (300). For  $NiY_{0.1}Fe_{1.9}O_4$  powder, corresponding peaks are observed at  $24.29^\circ$ ,  $33.29^\circ$ ,  $35.90^\circ$ ,  $41.16^\circ$ ,  $49.64^\circ$ ,  $54.25^\circ$ ,  $57.17^\circ$ ,  $61.83^\circ$ ,  $63.85^\circ$ . Thus, for  $NiY_xFe_{2-x}O_4$  spinel with height  $x$ , there is a slight shift of Bragg's peaks to the right, indicating a change in the lattice parameter  $a$ . It is also worth noting that the increase in the content of  $Y^{3+}$  ions in ferrites increases the amount

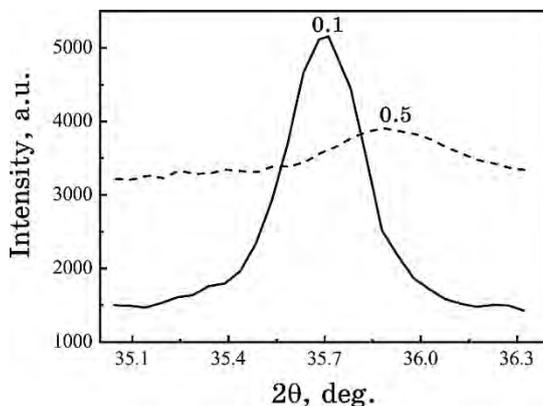


**Fig. 1.** X-ray spectra of  $\text{NiY}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  powders, where ■ corresponds to the spinel phase; \* and ● correspond to  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , respectively.

of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  oxides.

In addition, one could observe closely from the above XRD patterns that intensity of the diffraction peaks decreases, and the peaks become broader by substitution of  $\text{Y}^{3+}$  ions in place of Fe ions. For the clarity of the apparent peak broadening and decrease in peak intensity, the zoom plot of intense peak (311) has been depicted in Fig. 2. It indicates a related decrease of the crystallite size and/or presence of lattice strain.

The average size of coherent scattering regions (CSR) in the powders of nickel–yttrium ferrites was found from the most intense peak (311) of spinel phase using the Scherrer relationship:



**Fig. 2.** The comparison of the (311) peak for the  $\text{NiY}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  samples with  $x = 0.0$  and  $0.5$ .

$$\langle D \rangle = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

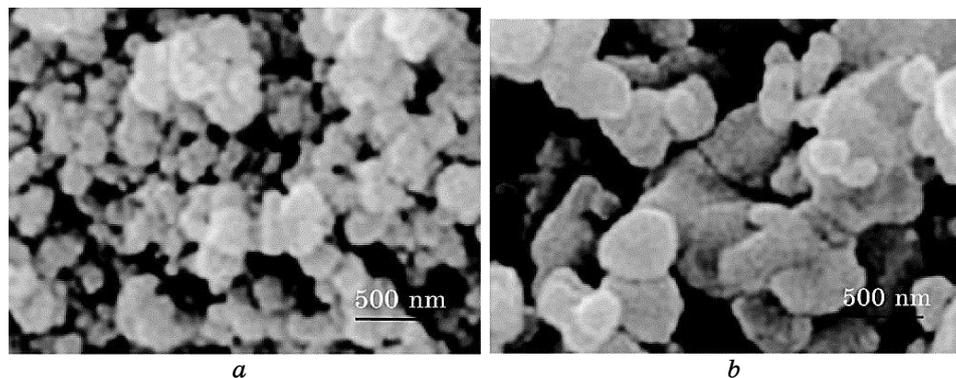
where  $\beta$  is the effective half-width of the diffraction peak for x-rays with wavelength  $\lambda$  at an angle  $2\theta$ . The average size of CSRs of powders was in the range 17–43 nm.

The lattice parameters for the  $\text{NiY}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  samples ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) were obtained from x-ray data analysis. It has been observed that the lattice constant decreases slightly with substitution of  $\text{Fe}^{3+}$  by  $\text{Y}^{3+}$  ions. The radius of the octahedral site is larger than the tetrahedral site in the spinel lattice. The ionic radius of the  $\text{Y}^{3+}$  ion (0.091 nm) is large enough for octahedral site. One can assume that small amount of  $\text{Y}^{3+}$  cations can be substituted for  $\text{Fe}^{3+}$  cations, which enter into the octahedral sites by redistribution of cations between the tetrahedral and octahedral sites to minimize the free energy of the system. It appears that there is a partial migration of  $\text{Ni}^{2+}$  ions (0.069 nm) from *B* sites to *A* ones accompanied by an opposite transfer of equivalent number of  $\text{Fe}^{3+}$  ions (0.0645 nm) from *A* sites to *B* ones in order to relax the strain at the octahedral sites.

The decreasing of lattice constant is also evident from Fig. 2, because the Bragg peak position for  $\text{NiY}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$  is shifted a little to the right of the  $\text{NiY}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$  ferrite samples. The increase in diffraction angle means a decrease in the lattice constant for the  $\text{Y}^{3+}$  substituted samples.

### 3.2. Morphology Study

SEM micrographs of as-prepared ferrite powders are given in Fig.



**Fig. 3.** SEM micrograph of Ni-Y ferrites: *a*— $\text{NiY}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ ; *b*— $\text{NiY}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ .

3. Figure 3, *a, b* shows the surface of the  $\text{NiY}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$  and  $\text{NiY}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$  samples. Both samples have been characterized by SEM microscopy to study their morphology, size, shape and agglomeration. The SEM image of  $\text{NiY}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$  (Fig. 3, *b*) reveals that the morphology of the particles was dispersed uniformly with a wider range of particle sizes, whereas grain growth was apparent in  $\text{NiY}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$  (Fig. 3, *a*). The particles are agglomerated due to interaction between magnetic nanoparticles. This is a typical characteristic feature of spinel ferrite nanoparticles synthesized by sol-gel method [12, 13].

### 3.3. Elemental Analysis

A typical EDX spectrum of the as-prepared  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiY}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$  samples are depicted in Fig. 4. As it was expected, the  $\text{Fe}^{3+}$  concentration is the highest one for  $x = 0.0$ . The percentage of  $\text{Fe}^{3+}$  decreases as the  $\text{Y}^{3+}$  substitution increases. The contents of the metals in the resulting spinel ferrites are close to the theoretical

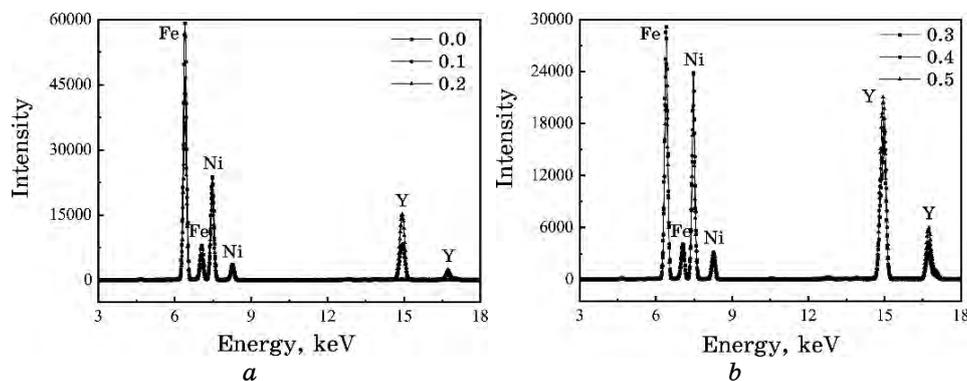


Fig. 4. EDX spectra of  $\text{NiY}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  samples: *a*— $0.0 \leq x \leq 0.2$ ; *b*— $0.3 \leq x \leq 0.5$ .

TABLE 1. The chemical formula of the Ni–Y ferrites.

$x$	Theoretical	Experimental
0.0	$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	$\text{Ni}_{1.03}\text{Fe}_{1.91}\text{O}_{4.06}$
0.1	$\text{NiY}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$	$\text{Ni}_{1.02}\text{Y}_{0.10}\text{Fe}_{1.86}\text{O}_{4.04}$
0.2	$\text{NiY}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$	$\text{Ni}_{1.02}\text{Y}_{0.20}\text{Fe}_{1.73}\text{O}_{4.05}$
0.3	$\text{NiY}_{0.3}\text{Fe}_{1.7}\text{O}_4$	$\text{Ni}_{1.03}\text{Y}_{0.28}\text{Fe}_{1.65}\text{O}_{4.03}$
0.4	$\text{NiY}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$	$\text{Ni}_{1.02}\text{Y}_{0.40}\text{Fe}_{1.56}\text{O}_{4.02}$
0.5	$\text{NiY}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$	$\text{Ni}_{1.02}\text{Y}_{0.50}\text{Fe}_{1.42}\text{O}_{4.06}$

**TABLE 2.** Atomic weight composition of the constituent elements of the  $\text{NiY}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ .

$x$	Element	Theoretical		Experimental	
		wt. %	at. %	wt. %	at. %
0.0	O	27.31	57.14	28.03	58.05
	Fe	47.65	28.57	45.91	27.24
	Ni	25.04	14.29	26.06	14.71
0.1	O	26.93	57.14	27.32	57.67
	Fe	44.64	27.14	43.46	26.28
	Ni	24.69	14.29	25.33	14.57
	Y	3.74	1.43	3.89	1.48
0.2	O	26.56	57.14	27.07	57.80
	Fe	41.71	25.71	40.43	24.73
	Ni	24.35	14.29	25.15	14.64
	Y	7.38	2.86	7.35	2.83
0.3	O	26.20	57.14	26.61	57.61
	Fe	38.86	24.29	38.03	23.59
	Ni	24.02	14.29	25.01	14.76
	Y	10.92	4.28	10.35	4.03
0.4	O	25.85	57.14	26.02	57.39
	Fe	36.09	22.86	35.34	22.34
	Ni	23.70	14.29	24.15	14.52
	Y	14.36	5.71	14.49	5.75
0.5	O	25.51	57.14	26.19	58.00
	Fe	33.38	21.43	31.94	20.27
	Ni	23.39	14.29	24.20	14.61
	Y	17.72	7.14	17.87	7.12

values as shown by EDX analysis. The theoretical and experimental chemical formulas of the Ni–Y ferrites are listed in Table 1.

The theoretically expected stoichiometric molar amounts of various elements of the samples are comparable with the values obtained by the EDX analysis (Table 2). For example, for nickel ferrite, the atomic composition ratios of Ni, Fe and O were found to be 14.71%, 27.24% and 58.05%, respectively. For  $\text{NiY}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$  ferrite, the atomic composition ratios of Ni, Y, Fe and O were found to be 14.61%, 7.12%, 20.27% and 58.00%, respectively, which match well the amount of Ni, Y and Fe used in the respective precursors.

### 3.4. IR Spectroscopy

The IR spectra of the ferrite materials are an important tool to describe the various ordering problems, also, in the investigation of the structural properties of the mixed ferrites. They give infor-

mation not only about the positions of the ions in the spinel lattice crystal, but also about their vibrational mode. The vibrational spectra can be indicated to the valance state of the ions and their occupation in the spinel lattice crystal. Application of the IR spectroscopy to the ferrite materials is to detect the completion of the solid-state reaction, the cations distribution, and the deformation of spinel structure [14].

The IR spectral adsorption bands mainly appear due to the vibrations of the oxygen ions with the cations corresponding to various frequencies in the unit cell. In a certain mixed spinel ferrite materials, as the concentration of the divalent metal ions increasing, it gives rise to a structural change or cation distribution in the spinel crystal lattice without affecting the spinel ferrite structure. The structural changes brought about by the metal ions that are either lighter or heavier than divalent ions in the ferrites strongly influence the lattice vibrations. The vibrational frequency depends on the cation mass, the cation oxygen distance and the bonding force.

Figure 5 shows the IR spectra of the nickel ferrite. The dried gel shows the characteristic bands at about 1300, 1600 and 3250  $\text{cm}^{-1}$  corresponding to  $\text{NO}_3^-$  ion, carboxyl  $-\text{COO}-$  group and the O-H group, respectively. The existence of the characteristic bands of  $\text{NO}_3^-$  indicated that the  $\text{NO}_3^-$  as a group exists in the structure of citrate gel during the gelation of the mixed solution formed from nitrates and citric acid. The band at about 3050  $\text{cm}^{-1}$  is assigned to the stretching vibrations of the O-H groups of hydrogen bonding at short distances [15].

The spectrum of the as-prepared powder gives a significant band at 560  $\text{cm}^{-1}$ , which is the characteristic band of ferrite. The absence of spectroscopic band corresponding to the carboxyl group and nitrate ion at 1600 and 1300  $\text{cm}^{-1}$ , respectively, suggests that these

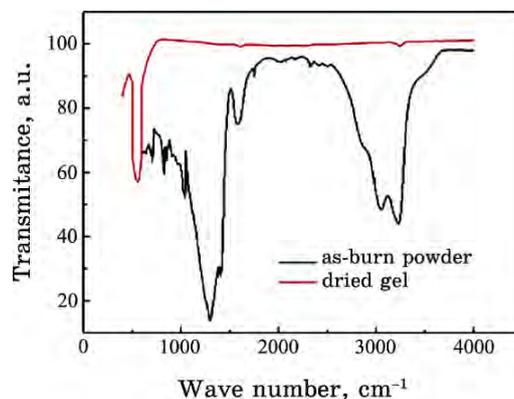


Fig. 5. IR-spectra of the dried gel and as-prepared  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  powder.

groups take part in the reaction during the combustion process. Therefore, the combustion can be considered as a thermally induced anionic redox reaction of the gel wherein the citrate ion acts as a reductant and the nitrate ion acts as an oxidant. This autocombustion reaction forms the spinel structure of ferrite with the evolution of heat.

### 3.5. BET Surface Area

The specific surface area values were obtained by BET isotherms with  $N_2$  adsorption. The surface area of  $NiY_{0.5}Fe_{1.5}O_4$  ( $31.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ) was found to be higher than that of  $NiFe_2O_4$  ( $7.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ). High surface area of  $NiY_{0.5}Fe_{1.5}O_4$  is due to the smaller particle size of the sample, which is confirmed by XRD. Thus, the surface area increases with addition of  $Y^{3+}$  ions' content in the Ni–Y ferrites due to decreases of particles' size. This dependence of the specific surface area on the particles' size has been already observed in Ref. [16]. From this, it is expected that the high surface area of  $NiY_{0.5}Fe_{1.5}O_4$  could enhance the catalytic and adsorption properties, than that of  $NiFe_2O_4$ .

Figure 6 shows nanopores' size distributions obtained from the adsorption branch of nitrogen sorption isotherms, using Barrett–Joyner–Halenda (BJH) analysis. All samples show relatively narrow pore size distribution with pore size varied from 2 to 5 nm, thus, in the mesoporous range (2–50 nm) according to IUPAC classification. The experimental result showed that nanopores with a radius of about 3 nm exercise the main contribution to the total pore volume for sample with  $x = 0.5$  and, for sample  $NiFe_2O_4$ , 4 nm.

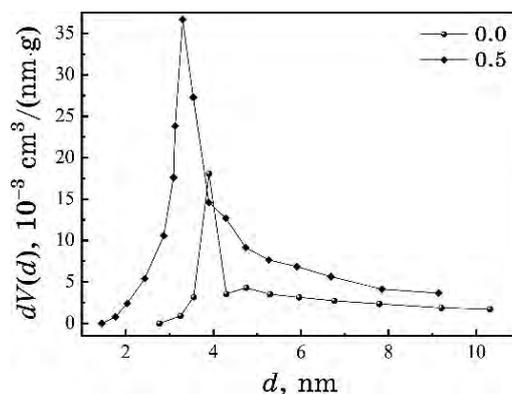


Fig. 6. Nanopores' size distribution for  $NiY_xFe_{2-x}O_4$  powders.

### 3.6. Adsorptive Properties

At present, the study of the adsorption properties of magnetic spinel nanomaterials in relation to a variety of synthetic organic dyes is enough actual. Adsorption studies are aimed at determining the adsorption capacity of the adsorbent (spinel nanomaterial), pH influence, mixing time, output concentration of dye on the adsorption process, data analysis of adsorption isotherms, and include kinetic and thermodynamic calculations.

Adsorption capacity  $q_{ads}$  (mg/g) is calculated by the formula:

$$q_{ads} = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m}, \quad (2)$$

where  $q_{ads}$  is the adsorption capacity, in mg of dye per 1 gram of dry adsorbent (mg/g);  $C_0$ —initial concentration of dye in solution (mg/l),  $C_{eq}$ —final or equilibrium concentration dye in solution (mg/l);  $V$ —volume of the investigated solution (l),  $m$ —mass of adsorbent (g).

The efficiency of synthesized spinel nanoparticles as adsorbents for removal of various organic dyes from solutions was investigated. Adsorption studies of methylene blue and Congo red dyes were performed at pH = 7 and at temperature  $T = 20^\circ\text{C}$ . The results of the adsorption studies are presented in Table 3.

The  $\text{NiY}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$  has the highest adsorption capacity among the above spinel ferrites, in particular, it is by 1.84 (for methylene blue) and 2.35 (for Congo red) times greater than that of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . This is explained by the decrease in the particle size, on the one hand, and the partial inversion of the structure that is the location of bipartite cations in the  $A$  and  $B$  positions of the spinel lattice, on the other hand. Thus, the distribution of cations in the spinel ferrites can be one of the important factors influencing their adsorption capacity.

The influence of the initial concentration of dyes on the adsorption capacity of Ni–Y ferrites was investigated. The increase in the

**Table 3.** The adsorption capacity of magnetic spinel nanosorbents.

$x$	Dye 1	$q_{ads}$ , mg/g	Dye 2	$q_{ads}$ , mg/g
0.0		131.2		96.8
0.1		142.1		123.5
0.2	methylene blue	162.4	Congo red	156.3
0.3		190.7		189.7
0.4		225.9		216.3
0.5		240.8		227.2

initial concentration of dyes by 3 times (from 50 to 150 mg/l) results an increase in the adsorption capacity of the ferrite nanopowders by 40%. For example, for  $\text{NiY}_{0.3}\text{Fe}_{1.7}\text{O}_4$  sample, adsorption capacity increases from 189.7 mg/g to 265.6 mg/g.

Thus, the adsorption process is very much dependent on the initial concentration of the solution. It is important a simple and fast separation of adsorbed dyes from nanoferrite spinel that can be achieved by the action of an external magnetic field.

#### 4. CONCLUSION

The  $\text{NiY}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  ferrites were synthesized by the SGA technology. Except  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , the samples were non-phase and contain additional of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  phases. The size of powders was found to be in the range of 17 nm to 43 nm. The addition of  $\text{Y}^{3+}$  ions contributes to the more uniform and causes to decrease particle size. The room temperature infrared spectra of yttrium-substituted nickel ferrite confirm the presence of cubic spinel ferrite phase. All the doping samples clearly show the ferrite formation at  $560\text{ cm}^{-1}$ .

Thus, Ni–Y ferrite nanomaterials are promising adsorbents for the removal of organic dyes from sewage. These materials have high chemical resistance, thermal stability and durability, and, consequently, longer lifetimes, unlike traditional adsorbents. The study of adsorption kinetics indicates that the mechanism of adsorption depends on the nature of the adsorbate and adsorbent. It can be concluded that on the adsorption capacity of spinel ferrites affects the distribution of cations between the *A* and *B* positions, the pH value of the solution, and the initial concentration of the organic dye.

#### REFERENCES

1. G. Kochetov, D. Zorya, and J. Grinenko, *Civil and Environmental Engineering*, **1**, No. 4: 301 (2010); <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2018.152615>.
2. B. J. Kahdum, A. J. Lafta, and A. M. Johdh, *Polish Journal of Chemical Technology*, **19**, No. 3: 61 (2017); <https://doi.org/10.1515/pjct-2017-0050>.
3. K. H. Gonawala and M. J. Mehta, *Int. Journal of Engineering Research and Applications*, **4**, No. 5: 102 (2014).
4. V. S. Bushkova and I. P. Yaremiy, *J. Magn. Magn. Mater.*, **461**: 37 (2018); [doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.04.025](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.04.025).
5. E. J. Mohammad, S. H. Kathim, and A. J. Lafta, *Int. J. Chem. Sci.*, **14**, No. 2: 993 (2016).
6. V. S. Bushkova, *J. Nano- and Electron. Phys.*, **7**: 03021 (2015).
7. A. Rais, A. Addou, M. Ameri, N. Bouhadouza, and A. Merine, *Appl. Phys. A*, **111**: 665 (2013); [doi: 10.1007/s00339-012-7304-9](https://doi.org/10.1007/s00339-012-7304-9).

8. V. S. Bushkova, *Low Temperature Phys.*, **43**: 1724 (2017); <https://doi.org/10.1063/1.5012788>.
9. M. Patange, S. E. Shirsath, S. S. Jadhav, K. S. Lohar, D. R. Mane, K. M. Jadhav, *Mater. Lett.*, **64**: 722 (2010); [doi.org/10.1063/1.3559266](https://doi.org/10.1063/1.3559266).
10. O. P. Perez, H. Sasaki, A. Kasuya, B. Jeyadevan, K. Tohji, T. Hihara, K. Sumiyama, *J. Appl. Phys.*, **91**: 6958 (2002); [doi: 10.1063/1.1452193](https://doi.org/10.1063/1.1452193).
11. K. K. Bharathi, G. Markandeyulu, and J. A. Chelvane, *J. Magn. Magn. Mater.*, **321**: 3677 (2009); [doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.07.011](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.07.011).
12. M. Jacintha, P. Neeraja, M. Sivakumar, and K. Chinnaraj, *J. Supercond. Nov. Magn.*, **30**: 237 (2017); [doi: 10.1007/s40097-017-0248-z](https://doi.org/10.1007/s40097-017-0248-z).
13. V. S. Bushkova and B. K. Ostafiychuk, *Powder Metall. and Metal Ceram.*, **54**: 509 (2016).
14. A. Shaikh, S. Jadhav, S. Watawe, and B. Chongnle, *Mat. Sci. Lett.*, **44**: 192 (2000).
15. W. N. Martens, J. T. Kloprogge, R. L. Frost, and L. Rintoul, *J. of Raman Spectroscopy*, **35**, No. 3: 208 (2004); [doi: 10.1002/jrs.1136](https://doi.org/10.1002/jrs.1136).
16. J. Križan, J. Možina, I. Bajsić, and M. Mazaj, *Acta. Chim. Slov.*, **59**, No. 1: 163 (2012).

PACS numbers: 68.37.Hk, 68.43.Mn, 68.43.Nr, 78.30.Hv, 81.70.Pg, 82.33.Jx, 82.75.-z

## **Utilisation of Fly Ash and Magnetite for the Synthesis of Biosurfactant-Modified Magnetic Zeolites by Direct Alkali Fusion**

Olusola S. Amodu<sup>1</sup>, Tunde V. Ojumu<sup>2</sup>, Seteno K. Ntwampe<sup>3</sup>,  
and Olushola S. Ayanda<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Department of Chemical Engineering,  
Lagos State Polytechnic,  
P.M.B. 21606,  
Lagos, Nigeria*

<sup>2</sup>*Department of Chemical Engineering,  
Cape Peninsula University of Technology,  
P.O. Box 962,  
Cape Town, South Africa*

<sup>3</sup>*Department of Biotechnology,  
Cape Peninsula University of Technology,  
P.O. Box 962,  
Cape Town, South Africa*

<sup>4</sup>*Department of Chemistry,  
Federal University Oye Ekiti,  
Ekiti State, Nigeria*

This work presents the synthesis of zeolite (Z), magnetic zeolite (MZ) and biosurfactant-modified magnetic zeolite (BMMZ) by direct fusion of sodium hydroxide, coal fly ash, and magnetite. The precursors and the synthesised zeolites were characterised by scanning electron microscopy (SEM) equipped with an energy dispersive spectroscopy (EDS), thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), and Brunauer, Emmett and Teller (BET) surface area analyser. The SEM analysis of Z and BMMZ showed the presence of distinct nanocube structures, while the MZ showed aggregated irregular surfaces with crevices at the surface. XRD indicated that the fly ash consists of sillimanite, quartz and mullite, the sodalite in Z, MZ and BMMZ as indicative of NaOH used in the preparation of the zeolites. The EDS analysis based on the Si/Al classification showed that zeolite X was produced. The functional group signified asymmetric and symmetric stretching vibrations of O–H and internal tetrahedron vibrations of Si–O and Al–O. The modification of the surface of Z with biosurfactant increased the BET surface area by 56.2% in comparison to

the unmodified Z. Therefore, the synthesised Z, MZ and BMMZ would be effective for the removal of organic contaminants, owing to excellent and improved properties.

У даній роботі представлено синтезу цеоліту (Z), магнетного цеоліту (MZ) та модифікованого біосурфактантом магнетного цеоліту (BMMZ) шляхом прямої синтези гідроксиду натрію, вугільної летючої золи та магнетиту. Попередники та синтезовані цеоліти було охарактеризовано за допомогою сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ), забезпеченої енергодисперсійною спектроскопією (ЕДС), термогравіметричною аналізою (ТГА), інфрачервоною спектроскопією з Фур'є-перетвором (ФПЧ), Рентгеновою дифракцією (РД) й аналізатором площі поверхні за Брунауером–Емметтом–Теллером (БЕТ). СЕМ-аналіза Z і BMMZ показала наявність різних структур нанокубів, в той час як MZ проявив агреговані нерівні поверхні з тріщинами на поверхні. Рентгенограма показала, що попільний пил складається з силіманіту, кварцу та муліту, содаліту в Z, MZ і BMMZ як показника NaOH, використововуваного при одержанні цеолітів. ЕДС-аналіза, заснована на класифікації Si/Al, показала, що був одержаний цеоліт X. Функціональна група означала асиметричні та симетричні валентні коливання O–H і внутрішні тетраедричні коливання Si–O й Al–O. Модифікація поверхні Z біосурфактантом збільшила площу поверхні за БЕТ на 56,2% у порівнянні з немодифікованим Z. Отже, синтезовані Z, MZ і BMMZ були б ефективними для видалення органічних забруднень завдяки чудовим і поліпшеним властивостям.

В данной работе представлен синтез цеолита (Z), магнитного цеолита (MZ) и модифицированного биосурфактантом магнитного цеолита (BMMZ) путём прямого синтеза гидроксида натрия, угольной летучей золы и магнетита. Предшественники и синтезированные цеолиты были охарактеризованы с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), снабжённой энергодисперсионной спектроскопией (ЭДС), термогравиметрическим анализом (ТГА), инфракрасной спектроскопией с фурье-преобразованием (ФТИК), рентгеновской дифракцией (РД) и анализатором площади поверхности по Брунауэру–Эммету–Теллеру (БЭТ). СЭМ-анализ Z и BMMZ показал наличие различных структур нанокубов, в то время как MZ показал агрегированные неровные поверхности с трещинами на поверхности. Рентгенограмма показала, что зольная пыль состоит из силлиманита, кварца и муллита, содалита в Z, MZ и BMMZ в качестве показателя NaOH, используемого при получении цеолитов. ЭДС-анализ, основанный на классификации Si/Al, показал, что был получен цеолит X. Функциональная группа означала асимметричные и симметричные валентные колебания O–H и внутренние тетраэдрические колебания Si–O и Al–O. Модификация поверхности Z биосурфактантом увеличила площадь поверхности по БЭТ на 56,2% по сравнению с немодифицированным Z. Следовательно, синтезированные Z, MZ и BMMZ были бы эффективными для удаления органических загрязнений благодаря превосходным и улучшенным свойствам.

**Key words:** adsorbent, biosurfactant-modified zeolite, characterisation, magnetite, nanoparticles.

**Ключові слова:** адсорбент, модифікований біосурфактантом цеоліт, характеристика, магнетит, наночастинки.

**Ключевые слова:** адсорбент, модифицированный биосурфактантом цеолит, характеристика, магнетит, наночастицы.

*(Received 14 May, 2019)*

## 1. INTRODUCTION

Zeolites are inorganic crystalline aluminosilicates; they are categorised as microporous materials [1] and are valuable in catalytic cracking, waste management, cation exchanger, gas dryer and adsorption. Zeolites have the properties of excellent ion exchange capacities, high selectivity, high catalytic properties, and easy regeneration without losing their adsorption capacities [2, 3]. Consequently, zeolites have received more attention, particularly, for the removal of oily contaminants [4–6]. The discovery of a good precursor such as fly ash (FA) for the synthesis of zeolites with magnetic properties has enhanced the application of zeolites for the adsorption of hydrocarbon contaminants [7–10]. However, since zeolites are hydrophilic and do not have large adsorption capacities for hydrophobic organic compounds, their applications for the removal of hydrophobic contaminants may be a challenge. Nonetheless, adsorption-dependent parameters such as Si/Al ratio, including cation type, number and location of cation on the zeolites surface, are often manipulated to improve the adsorption efficiency of zeolites for hydrophobic compounds. One of such treatment methods is the use of surfactant modification by ion-exchange mechanisms [5]. In addition, surfactant modification of zeolites is influenced by hydrophobic effects and cation exchange, whereby the positive moieties of cationic surfactants are readily exchanged with the replaceable cations on the external surface of the zeolites, forming surfactant layers [11]. The modification process allows for the exchangeable cations on zeolites surface to be replaced with cations from the surfactant molecule. The commonly used surfactants are the quaternary ammonium compounds, for example, hexadecyltrimethyl ammonium bromide, with cationic head groups and a hydrocarbon long-chain molecule as the surfactant tail [5, 12–14]. Thus, the zeolite surface becomes hydrophobic that allows the adsorbent to retain organic compounds [15].

Although an array of contaminants such as anions, cations, and organics-phenol, 4-chlorophenol, orange II, bisphenol A, and sodium dodecyl benzene sulfonate have been reportedly removed by surfactant-modified zeolites (SMZ) from aqueous solution [9, 15–19], however, the environmental friendliness of the nanocomposite still raises concerns. Hence, modification with environmentally benign surface-

active agents (biosurfactants), rather than with chemical surfactant, is necessary to sustain the novel technology.

The objectives of this research were as follow: synthesis of zeolite (Z) and magnetic zeolite (MZ) from FA (a low-cost precursor produced as waste from coal fired plants); modification of the synthesised Z with biosurfactant produced from *Beta vulgaris* waste; and finally, characterization of the precursors and the synthesised zeolites by modern analytical techniques.

## 2. MATERIALS AND METHOD

### 2.1. Coal Fly Ash and Chemical Reagents

The coal FA used in the present study was obtained from a coal-fired plant in Gauteng, South Africa. Sodium hydroxide (NaOH) and anhydrous sodium aluminate were obtained from Sigma-Aldrich, while the magnetite nanoparticles ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) were obtained from Merck. The biosurfactant used was produced by *Bacillus licheniformis* STK 01 and characterised as reported in our previous study [20].

### 2.2. Synthesis of Zeolite and Nanocomposite

Magnetic zeolite (MZ) was synthesized, in a batch system, by direct fusion of FA, NaOH, and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , in a ratio of 1:1.5: $y$ , in grams, respectively, where  $y$  represents 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, and 0.75. Zeolite (Z), without the addition of magnetite particles, was also synthesized from the FA. The optimized ratio of FA and NaOH combination has been reported earlier [21, 22]. Since the magnetite ratio can influence the affinity of the nanocomposite for the hydrocarbon contaminants, the quantity used was varied. The resultant magnetic zeolites were designated MZ1, MZ2, MZ3, MZ4, and MZ5, while the respective biosurfactant-modified magnetic zeolites (BMMZ) were represented as BMMZ1, BMMZ2, BMMZ3, BMMZ4, and BMMZ5. The combination of the precursor that gave the highest adsorption was found to be 1:1.5:0.3 (in grams), for FA, NaOH, and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , respectively, based on the preliminary experiments on naphthalene adsorption (results not shown). Hence, MZ3 and BMMZ3 were shown to be better adsorbents and, as such, they were characterized.

#### 2.2.1. Magnetic Zeolite Synthesis

The raw FA samples were screened through a 212  $\mu\text{m}$  sieve to eliminate larger particles. A mixture of NaOH, FA, and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in a predetermined ratio of 1:1.5: $y$  (by weight), respectively, was milled and fused in an ov-

en at a temperature of 550°C for 1½ h [20, 21]. The quantity of magnetite ( $y$ ) in this composite varied from 0.1–0.75. The resultant fused MZ was then cooled to ambient temperature, milled further, and dissolved in distilled water (1 g/5 mL water). The slurry obtained was stirred at 1500 rpm and at room temperature for 2 h. The resultant precipitate was filtered and washed repeatedly with distilled water to remove the remaining solids. Thus, the filtrate obtained was mixed with NaAlO<sub>2</sub>(aq) in a ratio of 2.5:1 ( $v/v$ ), stirred for 20 min and crystallized at 100°C for 2–4 h. The purpose of the addition of the aluminate solution was to control the molar ratio for single-phase Z synthesis.

### ***2.2.2. Modification of Zeolite with Biosurfactant***

Twenty-five (25) grams of the synthesized MZ was mixed with 0.5 L of biosurfactant solution. The mixture of the MZ and the biosurfactant solution was stirred for 7 h at 100 rpm at ambient temperature of 25°C. The suspension formed was filtered and oven dried at 70°C for 10 h.

## **2.3. Characterization**

### ***2.3.1. Morphological Studies***

For the morphological studies, samples were sprinkled on a special glue, mixed with carbon graphite and mounted on an aluminium stub, and analysed with a S200 scanning electron microscope (SEM) equipped with an energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) to determine the elemental composition of the samples.

### ***2.3.2. X-Ray Diffraction***

Mineralogical determination of the synthesized zeolites and fly ash was carried out by a Bruker D8 Advance X-Ray Diffractometer (Bruker Corporation, Germany) equipped with a Co source and a Vantec position-sensitive detector. Powder x-ray diffraction (XRD) patterns were collected within the 2-theta range of 5 and 70°, with a step size of 0.0062°, and a step time of 360 s under continuous rotation of the sample during the scan. The identification of the mineral composition and phases in the samples were carried out using MATCH—a commercial software for phase identification.

### ***2.3.3. FTIR***

The different functional groups and bonds present in the crystal sam-

ples were examined using a Fourier transform infrared (FTIR) spectrophotometer (PerkinElmer Ltd, UK). The crystalized samples of zeolites and the powdered sample of FA were prepared for FTIR assays by milling the extracts with KBr subsequent to pressing with an 8,000-kg load (Specac Bench-Top Hydraulic Presses) for 20 min to form a thin wafer. IR spectra were monitored from 400 to 4000 ( $\text{cm}^{-1}$ ) wave numbers. Spectra showing the functional groups were used to study the composition of the biosurfactant. Absorption spectra were plotted using a built-in plotter, while the KBr disk was used as a background reference.

#### ***2.3.4. Thermogravimetric Analysis***

Thermogravimetric analysis (TGA) was performed using a Mettler Toledo TGA–DSC 1 analyser. The experiment was carried out using nitrogen as a purge gas in the temperature range from ambient to 800°C, with a heating rate of 10°C/min and an inert gas flow rate of 70 mL/min.

#### ***2.3.5. BET Surface Area Determination***

For the Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area determination, samples were degassed prior to analysis at 90°C for 60 min, thereafter at 250°C for 12 h, using a Micromeritics VacPrep® 061 Sample Degas System (Micromeritics, USA), while a 3Flex surface characterization analyser (Micromeritics Instrument Corp., USA) was used. To determine the surface area, the temperature of the degassed samples was first reduced to that of liquid nitrogen. Then, the absorbing gas (nitrogen) was admitted in incremental doses. The accumulated gas quantity adsorbed versus gas pressure data at one temperature were then plotted to generate an adsorption isotherm using the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method. The data obtained were treated in accordance with the BET gas adsorption method to calculate the specific surface areas for the sample in units of square meters per gram.

### **3. RESULTS AND DISCUSSION**

#### **3.1. Morphology, Phase and FTIR Characterization**

The morphology and crystallographic examination of the synthesized Z and BMMZ using SEM, at 5000× magnification, showed distinct nanocube structures, while the MZ revealed aggregated irregular surfaces on a 20  $\mu\text{m}$  scale (Fig. 1). The FA is spherical, and the surfaces indicated the presence of occluded  $\text{OH}^-$  condensate and very few amor-

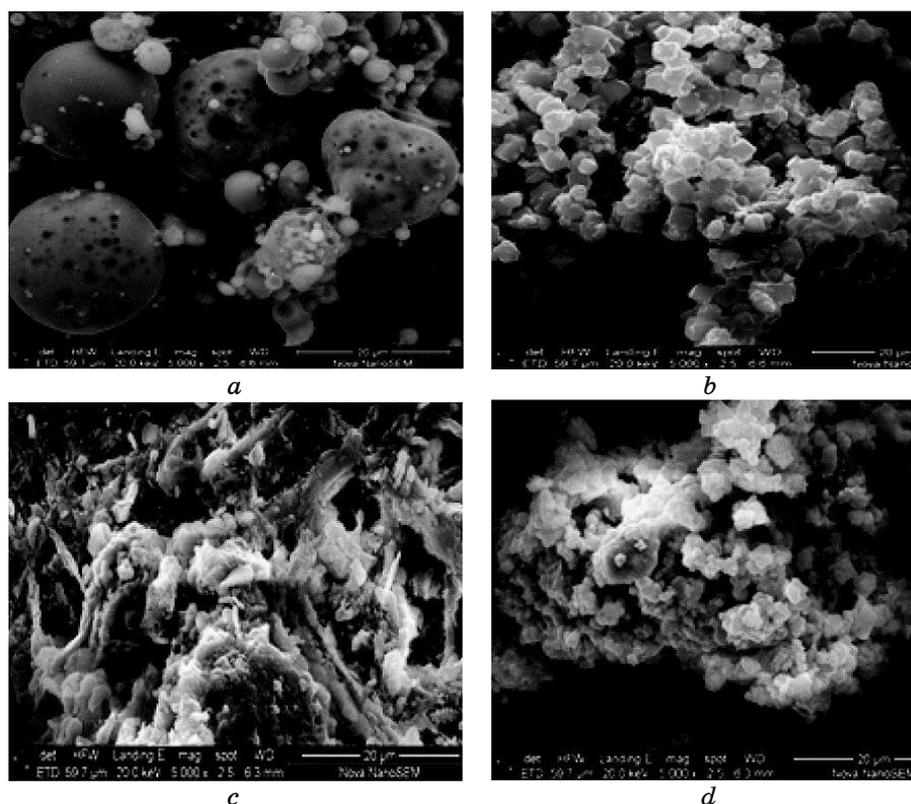


Fig. 1. Scanning electron micrographs of fly ash (a), zeolite (b), magnetic zeolite (c), and biosurfactant-modified magnetic zeolite (d).

phous carbon.

The phase identification of the zeolites and FA by XRD revealed that the samples are crystalline. The peaks observed are similar to those often reported for zeolites synthesized from FA as containing basically sillimanite, quartz and mullite (Fig. 2). The most predominant peak for FA, which occurred at  $2\theta$  of  $30^\circ$ , is often due to the presence of quartzite mineral [22, 23]. The presence of sodalite in Z, MZ and BMMZ resulted from the use of NaOH to synthesise these samples. The phases matched in the diffraction pattern and their relative percentage contributions are presented in Table 1.

The FTIR spectra of Z and MZ, represented in Fig. 3, showed highest bands from  $3457\text{ cm}^{-1}$  to  $3415\text{ cm}^{-1}$ , which signified asymmetric and symmetric stretching vibrations of O–H. Bands between  $453\text{ cm}^{-1}$  and  $465\text{ cm}^{-1}$  represented internal tetrahedron vibrations of Si–O and Al–O,  $1450\text{ cm}^{-1}$  and  $866\text{ cm}^{-1}$  denoted Z formation, while band at  $1449\text{ cm}^{-1}$  is an O–H bending mode.

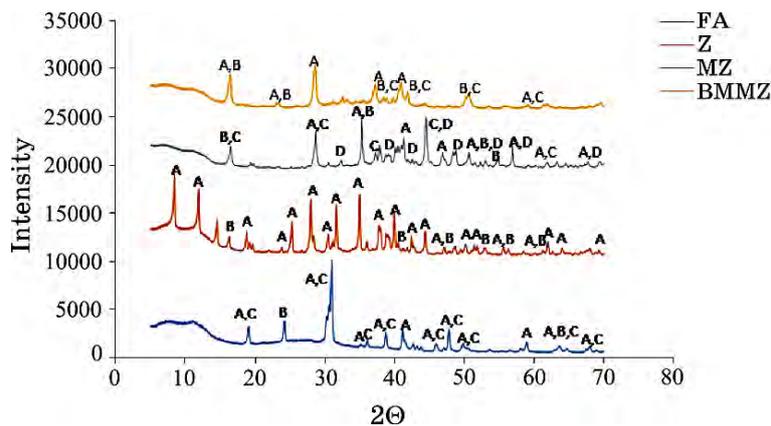


Fig. 2. XRD diffraction pattern of fly ash, zeolite, magnetic zeolite, and biosurfactant-modified magnetic zeolite.

TABLE 1. Phases matched in the diffraction pattern and their relative percentage contributions.

Sample	Index	Phase	Contribution, %	Empirical Formula
FA	A	Sillimanite	85.3	$\text{Al}_2\text{O}_5\text{Si}$
	B	Silicon oxide (\$\beta\$-quartz high)	13.9	$\text{O}_2\text{Si}$
	C	Mullite	0.7	$\text{Al}_{2.25}\text{O}_{4.871}\text{Si}_{0.75}$
Z	A	$\text{Na}_{35.4}\text{K}_{60}\text{Al}_{95.44}\text{Si}_{96.6}\text{O}_{384}$	80.1	$\text{Al}_{95.44}\text{K}_{60}\text{Na}_{35.4}\text{O}_{384}\text{Si}_{96.6}$
	B	Sodalite	19.9	$\text{Al}_3\text{ClNa}_4\text{O}_{12}\text{Si}_3$
MZ	A	Jadeite	35.8	$\text{Al}_{0.52}\text{Ca}_{0.47}\text{Fe}_{0.48}\text{Na}_{0.53}\text{O}_6\text{Si}_2$
	B	Omphacite	26.7	$\text{Al}_{0.758}\text{Ca}_{0.286}\text{Fe}_{0.082}\text{Mg}_{0.205}\text{Na}_{0.602}\text{O}_6\text{Si}_2$
	C	Sodalite	24.8	$\text{Al}_3\text{ClFe}_{0.04}\text{Na}_{3.76}\text{O}_{12}\text{Si}_3$
	D	Wonesite	12.7	$\text{Al}_{0.8}\text{Fe}_{0.42}\text{Mg}_{2.58}\text{Na}_{0.55}\text{O}_{12}\text{Si}_{3.2}$
BMMZ	A	Sodalite	83.4	$\text{Al}_3\text{ClFe}_{0.04}\text{Na}_{3.76}\text{O}_{12}\text{Si}_3$
	B	Mordenite	10.9	$\text{Al}_{1.85}\text{Fe}_{0.007}\text{H}_{10.002}\text{Na}_{0.547}\text{O}_{25.568}\text{Si}_{10.133}$
	C	$\text{Fe}_{2.7}\text{Na}_2(\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{14.8}$	5.6	$\text{Al}_{12}\text{Fe}_{2.7}\text{H}_{29.6}\text{Na}_2\text{O}_{62.8}\text{Si}_{12}$

The shifting of Si–O or Al–O band was signified at  $1096\text{ cm}^{-1}$ , with stretching vibrations to lower frequencies at  $984\text{ cm}^{-1}$  as shown for Z and BMMZ. In addition, the weak bands at  $1646\text{ cm}^{-1}$  and  $1651\text{ cm}^{-1}$  are

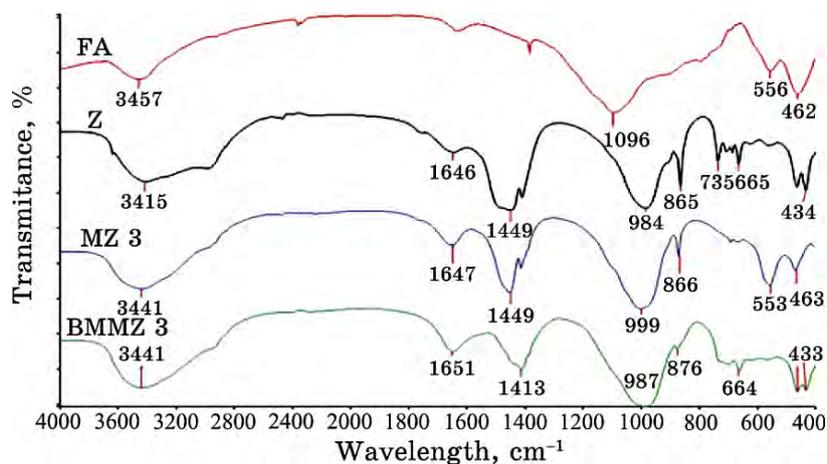


Fig. 3. FTIR spectra of fly ash, zeolite, magnetic zeolite, and biosurfactant-modified magnetic zeolite.

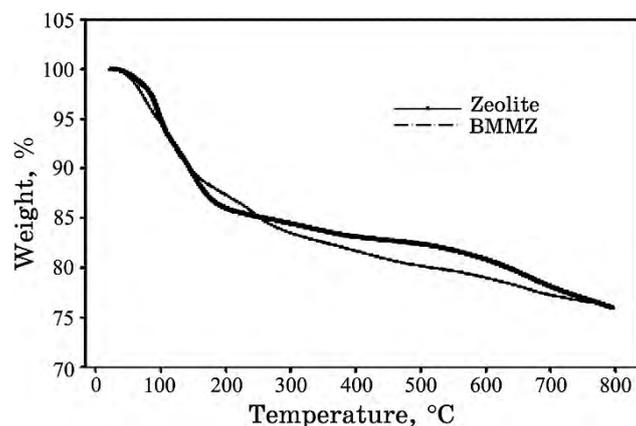
attributed to the bending mode of  $\text{H}_2\text{O}$  molecules. The shifting of Si–O or Al–O at  $1096\text{ cm}^{-1}$  appears to be more conspicuous in FA.

### 3.2. TGA Analysis and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

The TGA was performed to assess the thermal stability of the zeolites. The mass change observed as temperature changed from 22 to  $795^\circ\text{C}$  was due to the evaporation of volatiles such as water.

The TGA analysis revealed a weight loss, which accounts for about 20% of the original weight for both Z and BMMZ tested (Fig. 4). The weight loss for the samples occurred in two stages—the evaporation of the more volatile fractions, which is often ascribed to the evaporation of the  $\text{OH}^-$  condensate, was observed from 22 to  $200^\circ\text{C}$ , followed by the evaporation of the less volatile fractions, usually occluded hydrocarbon compounds. Typically, the evaporation of strongly adsorbed fractions within the intrapores of the zeolites occurs at a relatively higher temperature. A similar trend had been reported earlier [24].

The elemental distribution of the samples was assessed with EDS. As shown in Table 2, the increase in the Fe content of the MZ may obviously be due to the presence of  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  of the magnetite particles. Furthermore, according to the International Zeolite Association (IZA) and the International Mineralogical Association (IMA), zeolites with a Si/Al ratio of 1–1.5, in their framework, are classified as zeolite X [25–27]. Thus, a Si/Al ratio of 1.2, obtained from the EDS analysis, showed that the synthesized Z is zeolite X with pore sizes ranging from 0.45–0.80 nm.



**Fig. 4.** Thermogravimetric analysis of zeolite and biosurfactant-modified magnetic zeolite.

**TABLE 2.** EDS analysis of fly ash, zeolite, magnetic zeolite, and biosurfactant-modified magnetic zeolite.

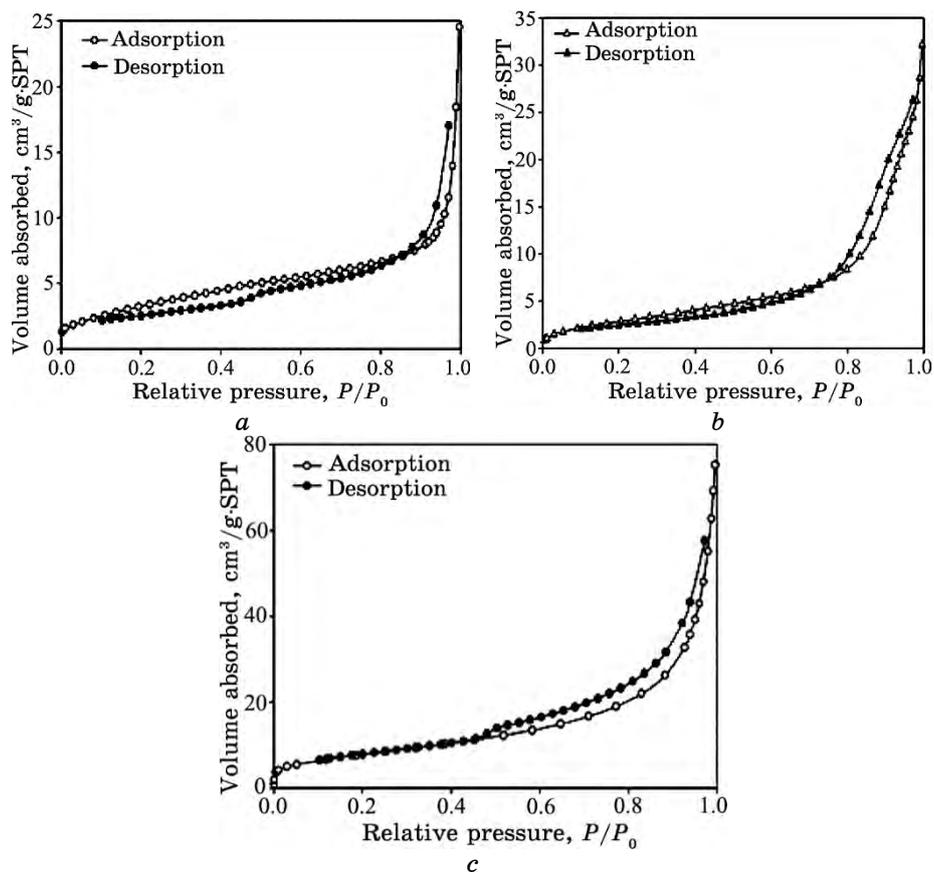
Chemical Element	FA	Z	MZ	BMMZ
C	34.40	22.55	20.68	—
O	46.63	46.38	46.19	45.48
Na	—	9.97	23.83	14.13
Al	4.44	8.78	3.19	11.74
Si	19.04	10.44	3.09	16.07
Ca	2.25	1.29	0.22	1.50
Fe	—	0.59	2.80	9.69
K	—	—	—	1.38

### 3.3. N<sub>2</sub> Adsorption

Typical N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms for the synthesized Z, MZ, and BMMZ are shown in Fig. 5. Further, to understand the adsorption capacity of the synthesized zeolites, a *t*-plot was generated using Eq. (1) proposed by Harkins–Jura to determine the micropore volume ( $V_{mic}$ ) and mesopore volume ( $V_{mes}$ ) as well as the external surface area:

$$t = \left[ 13.99 / (0.034 - \log(P / P_0)) \right]^{0.5}. \quad (1)$$

The  $V_{mic}$  and  $V_{mes}$  were obtained from the intercepts of the curves with the *y*-axis, with the thickness range from 3.5 Å to 6 Å. Moreover, the BET and Langmuir surface areas were determined for the zeolites by



**Fig. 5.** Nitrogen adsorption isotherms of zeolite (a), magnetic zeolite (b), and biosurfactant-modified magnetic zeolite (c).

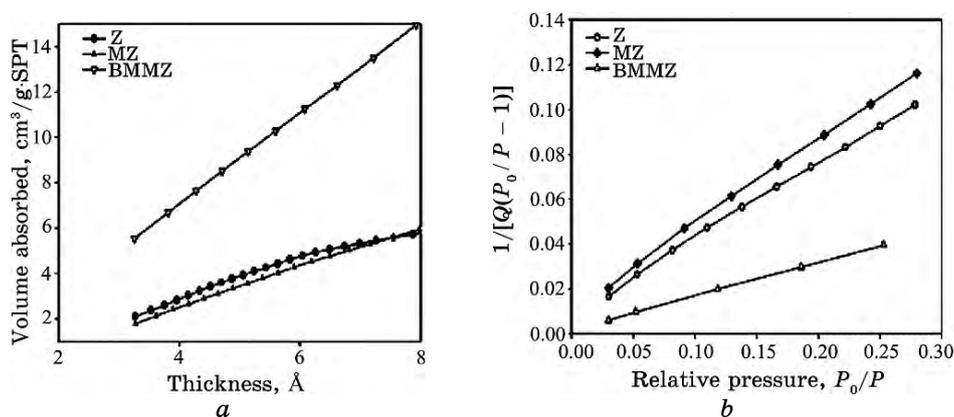
measuring the amount of  $\text{N}_2$  adsorbed at different relative pressures.

The  $\text{N}_2$  adsorption isotherms obtained for the synthesised Z (Fig. 5) showed a type-4H hysteresis loop as characterized by the IUPAC, which is often associated with slit-shaped pores—the type that is mainly obtained with activated carbons [28]. This hysteresis loop resulted from capillary condensation in the mesopores. Considering that this type of loop does not peak at  $P/P_0$ , it was difficult to establish the limiting boundary of the desorption curve. The adsorption of  $\text{N}_2$  onto the zeolites was generally slow that, for Z, about 70% of the gas was adsorbed at  $P/P_0$  between 0.9 and 1.0. Similarly, for MZ, about 78% of the pores were covered at  $P/P_0$  between 0.8 and 1.0, while for the BMMZ only about 30% of the sorption capacity was used up to  $P/P_0$  of 0.8. The slow rate of adsorption observed was due to the unexpectedly low BET surface area determined for these nanoparticles (Table 3).

**TABLE 3.** BET analysis of fly ash, zeolite, magnetic zeolite, and biosurfactant-modified magnetic zeolite.

Parameters	FA	Z	MZ	BMMZ
$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	6.05	12.56	11.16	28.68
$S_{\text{L}}, \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	27.00	46.78	48.73	125.52
$S_{\text{EXT}}, \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	7.44	14.92	14.47	31.35
Average pore diameter, $\text{\AA}$	58.19	121.17	178.70	162.51
$V_{\text{mic}}, \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0.0007	0.0015	0.0018	0.0015

Note:  $S_{\text{BET}}$ —BET surface area,  $S_{\text{L}}$ —Langmuir surface area;  $V_{\text{mic}}$ —micropore volume;  $S_{\text{EXT}}$ —external surface area.

**Fig. 6.** The  $t$ -plots (a) and BET surface area plots (b) for zeolite, magnetic zeolite, and biosurfactant-modified magnetic zeolite.

However, it is remarkable to note that the modification of Z with biosurfactant increased the surface area by 56.2%. Furthermore,  $\text{N}_2$  adsorption increased with respect to increased surface area, with BMMZ recording the highest adsorption of  $75.21 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  at standard temperature and pressure. In observing that the two branches of a loop cannot satisfy the requirement of thermodynamic reversibility, this means that some distinctive metastable states exist in the process of adsorption and desorption of the adsorbate.

The adsorption capacity of the synthesized zeolites was further explicated using a  $t$ -plot, which indicated an increase in adsorption with increasing pore volume for the BMMZ, while, for the Z and MZ, the adsorption capacities tend towards equilibrium at higher pore volumes (Fig. 6, a). The  $V_{\text{mic}}$  and  $V_{\text{mes}}$  were obtained from the intercepts of the curves with the  $y$ -axis, with the thickness range from  $3.5 \text{ \AA}$  to  $6 \text{ \AA}$ . In addition, the BET and Langmuir surface areas were determined for the

zeolite materials by measuring the amount of  $N_2$  adsorbed at different relative pressures (Fig. 6, b), and the results are presented in Table 3.

#### 4. CONCLUSION

In this study, Z and MZ were successfully synthesized by fusion of FA, NaOH, and  $Fe_3O_4$  nanoparticles, and subsequently modified with a biosurfactant produced from agrowaste. The optimum ratio of the  $Fe_3O_4$  in this composite was found to have significant effects on the adsorptive capacity of the synthesized zeolites. The combination of the precursor that gave the highest adsorption was found to be 1:1.5:0.3 (in grams) for FA, NaOH, and  $Fe_2O_3$ , respectively. The elemental composition by EDS of the synthesized Z showed that zeolite X was produced based on the Si/Al classification by the International Zeolite Association. The micrographs revealed the zeolite X and the biosurfactant-modified magnetic zeolite as nanocubes, while the MZ showed aggregated irregular surfaces with crevices at the surface. The FTIR analysis signified asymmetric and symmetric stretching vibrations of O–H and internal tetrahedron vibrations of Si–O and Al–O. TGA showed about 20% loss in the weight of the zeolites, over a temperature range of 22 to 795°C, that occurred in two stages—the evaporation of the more volatile fractions (often the  $OH^-$  condensate), followed by the evaporation of the strongly adsorbed and less volatile fractions (usually occluded hydrocarbon compounds). The BET surface area for FA, Z, MZ and BMMZ were unexpectedly low, being the highest for BMMZ (28.68  $m^2 \cdot g^{-1}$ ). However, it is remarkable to note that the modification of Z with biosurfactant increased the Z surface area by 56.2%. Consequently, the improved properties of the zeolites after modification compared with the precursors suggested that Z, MZ and BMMZ would be effective for the removal of organic pollutants.

#### ACKNOWLEDGEMENT

This research was partly funded by the Cape Peninsula University of Technology, South Africa. Amodu O. S. wishes to thank the Nigerian Government through the Tertiary Education Trust Fund (TETFund) for the financial support provided during this study. Ojumu T. V. acknowledged the funding support from National Research Foundation (NRF) for this project.

#### CONFLICT OF INTEREST

Authors declare that there is no conflict of interest regarding the publication of this paper.

## REFERENCES

1. A. Feliczak-Guzik, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **259**: 33 (2017).
2. A. A. Mahabadi, M. Hajabbasi, H. Khademi, and H. Kazemian, *Geoderma*, **137**: 388 (2007).
3. M. Khalid, G. Joly, A. Renaud, and P. Magnoux, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**: 5275 (2004).
4. C. F. Chang, C. Y. Chang, K. H. Chen, W. T. Tsai, J. L. Shie, and Y. H. Chen, *J. Colloid Interface Sci.*, **277**: 29 (2004).
5. E. M. Ö. Kaya, A. S. Özcan, Ö. Gök, and A. Özcan, *Adsorption*, **19**: 879 (2013).
6. S. Wang and Y. Peng, *Chem. Eng. J.*, **156**: 11 (2010).
7. I. Ali, M. Asim, and T.A. Khan, *J. Environ. Manage.*, **113**: 170 (2012).
8. D. Sun, X. Zhang, Y. Wu, and X. Liu, *J. Hazard. Mater.*, **181**: 335 (2010).
9. D. Fungaro, M. Yamaura, and T. Carvalho, *Journal of Atomic and Molecular Sciences*, **2**: 305 (2011).
10. D. A. Fungaro and C. P. Magdalena, *Environ. Ecol. Res.*, **2**, No. 2: 97 (2014).
11. J. A. Simpson and R. S. Bowman, *J. Contam. Hydrol.*, **108**: 1 (2009).
12. Y. Park, G. A. Ayoko, and R. L. Frost, *J. Colloid Interface Sci.*, **354**: 292 (2011).
13. Ö. Gök, A. S. Özcan, and A. Özcan, *Desalination*, **220**: 96 (2008).
14. Y. H. Shen, *Chemosphere*, **44**: 989 (2001).
15. C. B. Vidal, G. S. C. Raulino, A. D. da Luz, C. da Luz, R. F. do Nascimento, and D. de Keukeleire, *J. Chem. Eng. Data*, **59**, No. 2: 282 (2013).
16. Y. Dong, D. Wu, X. Chen, and Y. Lin, *J. Colloid Interface Sci.*, **348**: 585 (2010).
17. J. Lin, Y. Zhan, Z. Zhu, and Y. Xing, *J. Hazard. Mater.*, **193**: 102 (2011).
18. J. Schick, P. Caullet, J. L. Paillaud, J. Patarin, and C. Mangold-Callarec, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **142**: 549 (2011).
19. T. Anirudhan and M. Ramachandran, *Process Saf. Environ.*, **95**: 215 (2015).
20. O. S. Amodu, S. K. Ntwampe, and T. V. Ojumu, *BioResources*, **9**: 3508 (2014).
21. D. Mainganye, T. V. Ojumu, and L. Petrik, *Materials*, **6**: 2074 (2013).
22. N. M. Musyoka, L. F. Petrik, W. M. Gitari, G. Balfour, and E. Hums, *J. Environ. Sci. Health Part A*, **47**: 337 (2012).
23. C. D. Williams and C. L. Roberts, *Fuel*, **88**: 1403 (2009).
24. N. M. Musyoka, L. F. Petrik, E. Hums, A. Kuhnt, and W. Schwieger, *Res. Chem. Intermed.*, **41**: 575 (2015).
25. D. Verboekend, N. Nuttens, R. Locus, J. Van Aelst, P. Verolme, J. C. Groen, J. Pérez-Ramírez, and B. F. Sels, *Chem. Soc. Rev.*, **45**: 3331 (2016).
26. M. Rivera-Garza, M. Olgun, I. Garcia-Sosa, D. Alcántara, and G. Rodriguez-Fuentes, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **39**: 431 (2000).
27. Z. Liu, C. Shi, D. Wu, S. He, and B. Ren, *J. Nanotechnol.*, [doi:10.1155/2016/1486107](https://doi.org/10.1155/2016/1486107) (2016).
28. P. Chang and Z. Qin, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **12**, No. 3: 1846 (2017).

PACS numbers: 68.37.Hk, 72.80.Tm, 81.05.uf, 81.07.Bc, 82.80.Pv, 87.85.jj

## Nanocomposite Based on Calcium Hydroxyapatite and Ultrafine Graphite

L. I. Karbivska, S. S. Smolyak, V. L. Karbivskyy, D. A. Savchenko,  
A. O. Romansky, E. A. Pashchenko, and P. O. Teselko

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

Composites based on both nanodispersed calcium hydroxyapatite and ultrafine graphite are synthesized for the first time. The morphological features and electronic structure of the complexes are investigated. As revealed, the modification of a composite based on nanodispersed apatite, ultrafine graphite, cellulose fibres by means of the epoxy oligomer with a hardener has a significant effect on the complex properties of the material obtained, in particular, leads to the appearance of electrical conductivity of the sample. Two types of samples are obtained: I) composite of  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  + graphite + cellulose fibres; II) composite of  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  + graphite + cellulose fibres + epoxy oligomer. Electron scanning microscopy and x-ray photoelectron spectroscopy are used to study the structural features and electronic structure of the samples. Composite I is a connection, in which there are conductive and non-conductive components. Modification of the composite by means of the epoxy oligomer with a hardener leads to the appearance of electrical conductivity in the material. As shown, the addition of an epoxy oligomer makes minor change in the morphological parameters of the sample at the nanolevel. For composite II, an increase in the relative share of C=O bonds in the total balance of carbon bonds is observed. The resulting composites have a high thermal stability inherent in hydroxyapatite and may be promising for use in a wide range of applications.

Вперше синтезовано композити на основі нанодисперсного гідроксоапатиту кальцію й ультрадисперсного графіту. Досліджено морфологічні особливості й електронну будову комплексів. Встановлено, що модифікування композиту на основі нанодисперсного апатиту, ультрадисперсного графіту, целюлозних волокон епоксидним олігомером із затверджувачем має істотний вплив на комплекс властивостей одержаного матеріялу, зокрема приводить до виникнення електропровідності зразка. Одержано зразки двох видів: I) композит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  + графіт + целюлозні волокна; II) композит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  + графіт + целюлозні волокна + епоксидний оліго-

мер. Методами електронної сканувальної мікроскопії та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії досліджено структурні особливості й електронну будову зразків. Композит I являє собою з'єднання, в якому присутні провідні та непровідні складові. Модифікування композиту епоксидним олігомером із затверджувачем приводить до появи електропровідності у матеріалі. Показано, що додавання епоксидного олігомеру мало змінює морфологічні параметри зразка на нанорівні. Для композиту II спостерігається збільшення відносної частки зв'язків C=O в загальному балансі зв'язків Карбону. Одержані композити мають високу термічну стійкість, властиву гідроксоапатиту, і можуть бути перспективними для використання в широкому спектрі застосувань.

Впервые синтезированы композиты на основе нанодисперсного гидроксиапатита кальция и ультрадисперсного графита. Исследованы морфологические особенности и электронное строение комплексов. Установлено, что модифицирование композита на основе нанодисперсного апатита, ультрадисперсного графита, целлюлозных волокон эпоксидным олигомером с отвердителем оказывает существенное влияние на комплекс свойств полученного материала, в частности приводит к возникновению электропроводности образца. Получены образцы двух видов: I) композит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  + графит + целлюлозные волокна; II) композит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  + графит + целлюлозные волокна + эпоксидный олигомер. Методами электронной сканирующей микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы структурные особенности и электронное строение образцов. Композит I представляет собой соединение, в котором присутствуют проводящие и непроводящие составляющие. Модификация композита эпоксидным олигомером с отвердителем приводит к появлению электропроводности у материала. Показано, что добавление эпоксидного олигомера мало меняет морфологические параметры образца на наноуровне. Для композита II наблюдается увеличение относительной доли связей C=O в общем балансе связей углерода. Полученные композиты имеют высокую термическую устойчивость, присущую гидроксиапатиту, и могут быть перспективными для использования в широком спектре применений.

**Key words:** composite, nanodispersed hydroxyapatite, ultrafine graphite, epoxy oligomer, current-conducting ceramics.

**Ключові слова:** композит, нанодисперсний гідроксоапатит, ультрадисперсний графіт, епоксидний олігомер, струмопровідна кераміка.

**Ключевые слова:** композит, нанодисперсный гидроксиапатит, ультрадисперсний графіт, епоксидний олігомер, токопровідна кераміка.

*(Received 10 July, 2019)*

## 1. INTRODUCTION

The development of technologies for producing new composite mate-

rials based on calcium hydroxyapatite (HAP), a chemical analogue of the bone mineral, is primarily aimed at improving the properties of existing bioimplants based on HAP. When restoring bone, one of the important conditions is the electrical conductivity of the implant, which is necessary for the passage of electrical nerve impulses; that is why recently the main attention of researchers engaged in the synthesis and properties of composites based on HAP has been paid to the problem of high electrical conductivity. In addition, to obtain a composite, you can use either a polymer with high electrical conductivity, which is biotolerant, or various carbon materials. In addition to biomedical applications, HAP recently used in sensory and other microelectronic devices. Composites based on HAP and carbon materials have high thermal stability. Stoichiometric HAP is stable up to 1350 degrees Celsius. In the work of F. Chen *et al.* [1], based on hydroxyapatite nanowires, a design of electrically conductive paper was proposed. Since electronic devices are susceptible to the environment, for example, humidity, gas pollution or high temperature, the improvement of their applied properties, in particular electrical conductivity, remains a key condition for research in this direction. A number of publications are devoted to this problem, in particular, Refs. [1–6].

It is known, including from our works, that the native bone has a significant piezoelectric effect, which implies the use of composites based on calcium hydroxyapatite and ultrafine graphite as bone substitutes. In works [7–9], it was shown that external electrical stimulation of the damaged bone promoted progressive healing. In addition, the use of carbon nanomaterials, in particular, carbon nanotubes, significantly improves the mechanical properties of implants.

In this work, we synthesized composites based on nanodispersed calcium hydroxyapatite, ultrafine graphite, cellulose fibres, and conductive epoxy oligomer. Such composites are highly thermally stable and can be used for various medical and technical purposes.

## 2. METHODS OF FABRICATION OF SAMPLES

To obtain conductive samples of composites, the following basic reagents were used: 4-water crystal hydrate of calcium nitrate ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), 12-water crystal hydrate of acid salt of sodium phosphate ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), ammonia hydrate ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), cellulose fibres, ultrafine graphite, epoxy oligomer, hardener for epoxy oligomer.

The method of obtaining samples was as follows.

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  40 g and  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  40 g separately dissolved in distilled water under heating. After dissolving, the solution

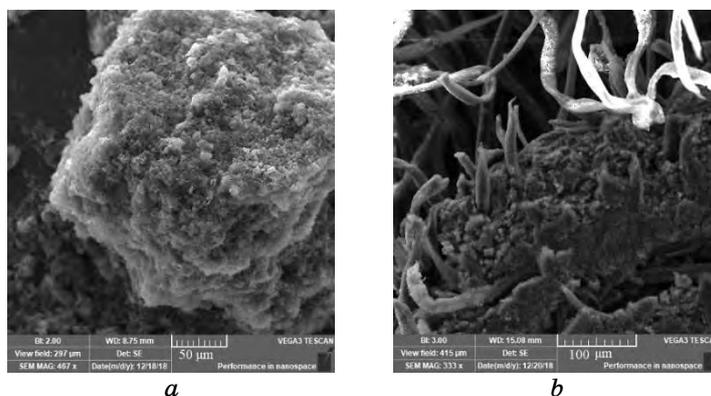
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  was added to the solution  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , wherein ammonia hydrate was added in parallel to maintain the acidity of no less than 10. After adding ammonia hydrate, the solution was left to warm for 1.5 hours with constant stirring, then, 10 g of ultrafine graphite and 4 g of cellulose fibres were added to the solution, following which the solution was left for another 24 hours without stirring and heating. As a result of the operations carried out during the specified time, precipitate was formed, namely, hydroxyapatite, the particles of which were located in the interfibre space of cellulose along with graphite particles. After the end of the 24-hour period, the resulting mass was filtered and dried.

From the dried mass of HAP + graphite + cellulose fibres in the fluoroplastic form, a sample of a given shape and size was formed. The sample was impregnated with a solution of epoxy resin and hardener and heated for 1 hour.

Two types of samples were obtained: I) composite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  + graphite + cellulose fibres; II) composite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  + graphite + cellulose fibres + epoxy oligomer.

To study these composite materials, we used the methods of scanning electron microscopy (SEM), x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS).

X-ray photoelectron spectra of the composites under study were obtained on a 'JSPM-4610' photoelectron spectrometer of the 'JEOL' company using non-monochromatic  $\text{MgK}_\alpha$  (1253.6 eV) x-ray source. During the experiment, the vacuum in the analytical chamber was  $10^{-7}$  Pa, the accuracy of determining the electron binding energy was 0.1 eV. Due to the study of the conductive properties of the composites, upon receipt of the photoelectron spectra of the elements, gold was not deposited on the sample surface.

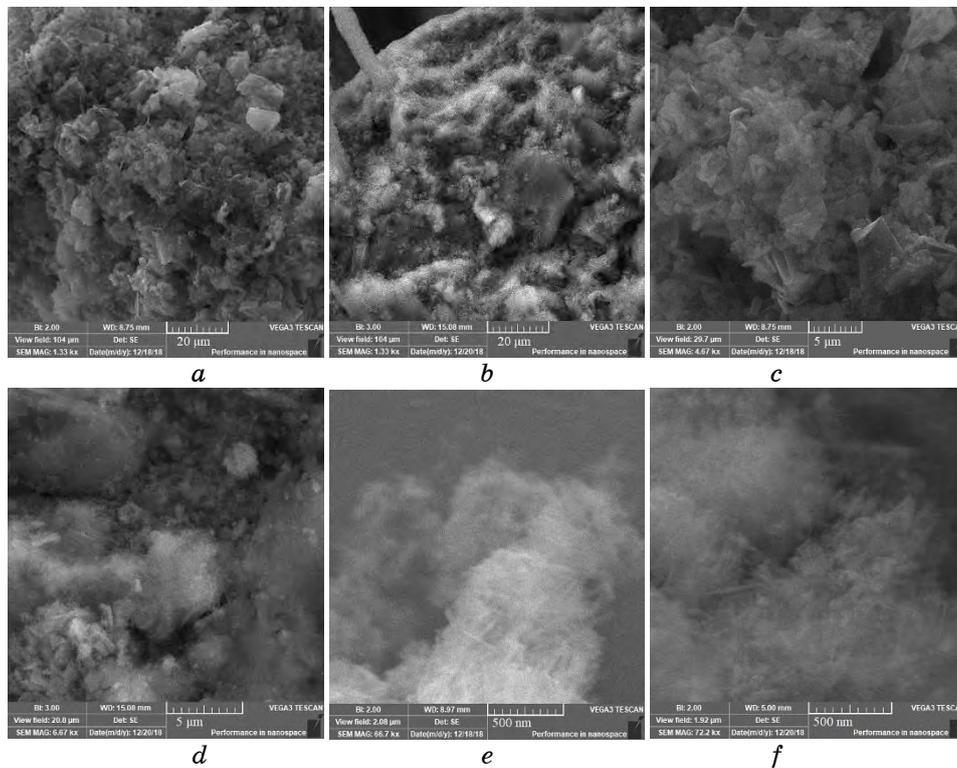


**Fig. 1.** SEM images of samples  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  + graphite + cellulose fibres (*a*) and  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  + graphite + cellulose fibres + epoxy oligomer (*b*).

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

At low magnification in SEM images (Fig. 1), there is a significant difference in the morphology of the samples. The composite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  + graphite + cellulose fibres (Fig. 1, *a*) represents separate massive sphere-like fragments, while the presence of an epoxy oligomer in the structure of the second composite (Fig. 1, *b*) contributed to the formation of fibres that bind the particles.

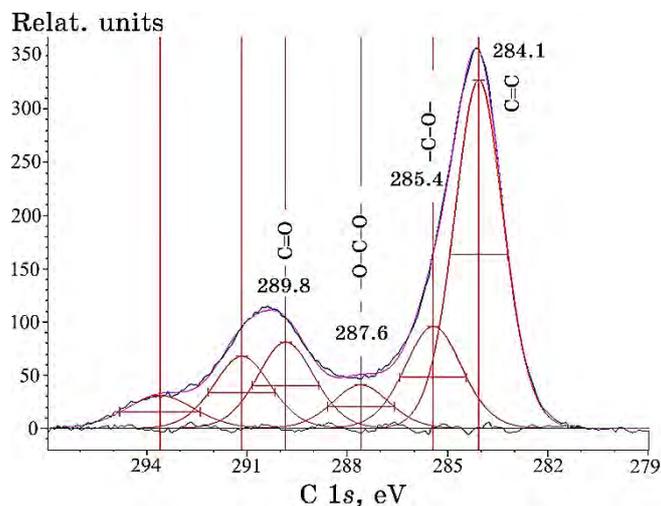
With increasing resolution, one can observe the transformation of the morphological features of the samples (Fig. 2). As can be seen at 20  $\mu\text{m}$  scale (Fig. 2, *a, b*) in sample I, objects of a regular shape with a size of 1 to 10  $\mu\text{m}$  are observed, while the sample II shows an almost uniform morphological pattern over the entire surface under study. In some cases, on the samples of I<sup>st</sup> type were clearly observed plates of various shapes with the above dimensions. The first sample is characterized by the presence of pores with sizes up to 1.5  $\mu\text{m}$ . It is obvious that the presence of epoxy oligomer in



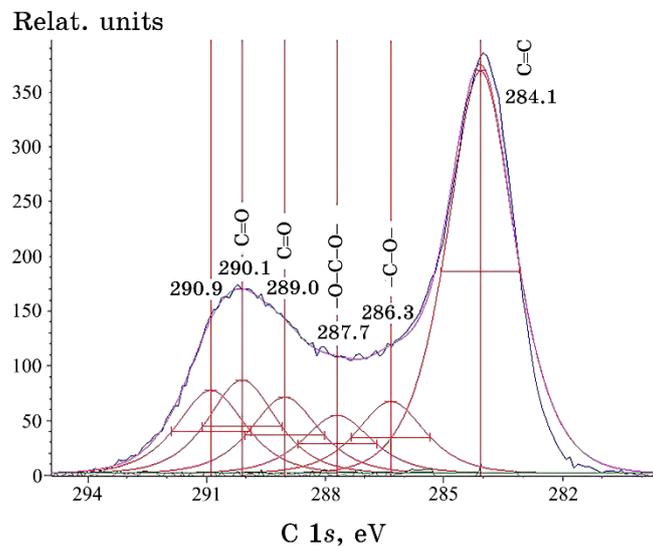
**Fig. 2.** SEM images of samples of  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  + graphite + cellulose fibres (*a, c, e*) and  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  + graphite + cellulose fibres + epoxy oligomer (*b, d, f*).

the second sample leads to a continuous pattern without pores and clearly observed microobjects.

Turning to a larger increase (Fig. 2, *c, d*) in sample I, two-dimensional objects with a size of up to 3  $\mu\text{m}$  are observed in detail. Oblong fibre-like inclusions with the same characteristic dimensions



**Fig. 3.** C1s XPS-spectra of the sample  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  + graphite + cellulose fibres.



**Fig. 4.** C1s XPS-spectra of the sample  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  + graphite + cellulose fibres + epoxy oligomer.

also can be seen. At the same magnification, the second sample shows significant differences characterized by the monotony of the observed surface. However, at the same time, characteristic inclusions with a size of 1.0–2.0  $\mu\text{m}$  are observed in a considerable part of the surface. For the first sample, observation of pores with even smaller sizes is noteworthy.

At the nanolevel, both samples are characterized by the presence of fibres with a diameter of  $\cong 20$  nm and a length of up to 300 nm. Consequently, the addition of an epoxy oligomer changes a little the morphological parameters of the second sample at the nanolevel.

Using the XPS method, it is found a significant difference in the electronic structure of the synthesized composites. A comparative analysis of the XPS spectra (see Figs. 3 and 4, which show the C1s spectra of both composites) showed that the samples contain –C–C– bonds as well as bonds characteristic for complex carbon compounds of the –C–O– and C=O types.

The carbon spectra for a composite containing an epoxy oligomer have a more complex fine structure, since the epoxy oligomer contains a significant amount of different carbon bonds. The position of the components of the decomposition of the C1s electron spectra for both composites is given in Table.

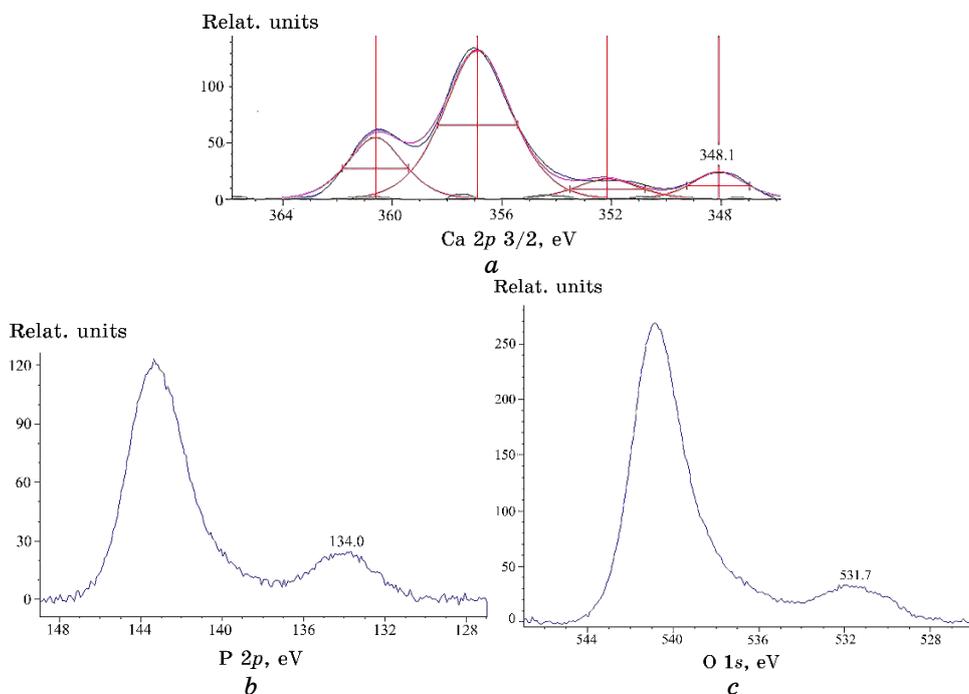
The decomposition of the spectra into components was carried out with preservation of characteristic full width at half-maximum intensity for the corresponding carbon bonds. As can be seen from the experimental data, the number of O–C–O bonds (peaks around 287.6 eV) for both samples remains almost the same. There is a greater variety of C–O bonds for the first sample, which indicates a greater

**TABLE.** Binding energy (eV) and full width at half-maximum intensity (eV) of the core levels of atoms of the compounds at issue.

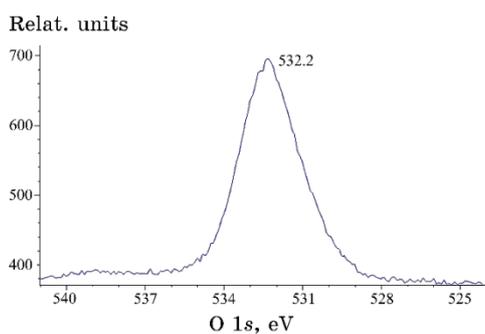
Compound	O1s	P2p	Ca2p <sub>3/2</sub>	C1s
Composite (Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> + + graphite + cellulose)	531.7 (3.9)	134.0 (4.0)	348.1 (3.0)	284.1 (1.7) –C=C–
				285.4 (2.0) –C–O–
				287.6 (2.0) –C–O–
				289.8 (2.0) –C=O
				291.2 (2.0) –C=O
				293.6 (2.3) satellite
Composite (Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) + + graphite + cellulose + + epoxy oligomer)	532.2 (3.0)	—	347.3 (2.0)	284.1 (2.0) –C=C–
				286.3 (2.0) –C–O–
				287.7 (2.0) –O–C–O–
				289.0 (2.0) –C=O
				290.1 (2.0) –C=O
				290.9 (2.0) –C=O
Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	531.2 (2.0)	133.3 (2.4)	347.3 (2.0)	—

variety of the local environment of carbon atoms.

At the same time, the number of non-bridged carbon bonds of the  $-C-O-$  type is significantly reduced in the second sample. This fact correlates with the change in the O1s line width in the second sample, that is  $\cong 0.9$  eV less than in the first one. This indicates a



**Fig. 5.** XPS-spectra of the sample  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  + graphite + cellulose fibres: (a) Ca2p, (b) P2p, (c) O1s.



**Fig. 6.** O1s XPS-spectra of the sample  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  + graphite + cellulose fibres + epoxy oligomer.

greater structural ordering of carbon atoms.

In the second sample, an increase in the relative share of C=O and C–O bonds in the total carbon bond balance is observed. Based on the ratio of the experimental intensities of the peaks of  $\approx 290.0$  eV, it can be argued that the increase parameter is in the range from 1.3 to 1.4. The peak at about 293.6 eV in the first sample characterizes the satellite structure of the carbon spectrum. Its absence in the second sample indicates a significant change in the crystal field near carbon atoms. An increase in the number of decomposition components in the second sample also indicates an increase in the number of inequivalent carbon positions in the compound with the epoxy oligomer.

An analysis of the XPS data of both composites showed (Figs. 5, 6, Table) that the presence of an oligomer in the composite structure leads to a redistribution of the charge of atoms. As seen from Table, modification of the composite with an epoxy oligomer leads to a decrease in the negative charge on oxygen and an increase in it on calcium atoms, which indicates a decrease in the ionic component of the chemical bond in the overall balance of the chemical bond.

It is noteworthy that for composite I, the x-ray photoelectron lines of the Ca, P, O elements have ‘clones’ and are shifted toward higher energies that indicates that the sample is charging during the process. Moreover, the intensity of doublet lines for the first sample is substantially higher. At the same time, XPS spectra of a composite with an epoxy oligomer do not have twinning of lines (see, for example, Fig. 6). This indicates that sample I contains both conductive fragments associated with graphite and fragments exhibiting the dielectric properties of hydroxyapatite. The SEM image of sample I obtained using energy dispersive x-ray spectroscopy confirms that carbon is unevenly distributed across the composite (Fig. 7). In the second sample, the presence of an epoxy oligomer provides the percolation effect of conductive areas and, consequently, the sample exhibits conductive properties.

The full width at half-maximum intensity of the spectrum of Ca2*p* for the studied compounds varies by almost 2 times. For stoichiometric calcium apatite, Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, according to Table, it is 2 eV. At the same time, for the composite I, the full width at half-maximum intensity of the Ca2*p* spectrum is 3.9 eV. Upon transition to composite II, the full width at half-maximum intensity decreases to 3.0 eV. This kind of result shows that nanodispersed calcium apatite having a large portion of calcium atoms on the surface, because of interaction during the synthesis of composites, forms a significant number of bonds leading to a large number of non-equivalent calcium positions. The presence of a significant amount of calcium on the surface of not only nanodispersed apatite, but al-



**Fig. 7.** SEM image of sample  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  + graphite + cellulose fibres obtained using energy dispersive x-ray spectroscopy.

so composites has been confirmed by electron-microscopy studies (Fig. 7). There is a significant crimson colour of the image, which, as indicated on the palette, is characteristic of oxygen. With the oligomerization of the first composite, a significant ordering and a decrease in the number of non-equivalent positions of calcium atoms are observed. Thus, in the second composite, the full width at half-maximum intensity of the  $\text{Ca}2p$  spectrum is significantly reduced compared with composite I.

The positions of the maxima of the  $\text{Ca}2p$  spectrum for composite II and stoichiometric apatite coincide, while for composite I, there is a significant energy shift up to 0.8 eV towards higher binding energies that indicates a significant offset of electron density from calcium atoms. With regard to the behaviour of the  $\text{O}1s$  level maximums, a significant symbasis is noted.

During the transition to the composite, both position and width of the phosphorus line change significantly (Table) that is a consequence of the significant deformation of the phosphorus tetrahedra and, as a result, the presence of a significant amount of non-equivalent phosphorus positions, which affects the width of the  $\text{P}2p$  line.

#### 4. CONCLUSIONS

Composites based on nanodispersed calcium hydroxyapatite and ultrafine graphite were synthesized for the first time. Two types of

samples were obtained: I) composite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  + graphite + cellulose fibres; II) composite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  + graphite + cellulose fibres + epoxy oligomer. Electron scanning microscopy and x-ray photoelectron spectroscopy were used to study the structural features and electronic structure of the samples. Composite I is a compound, in which there are conductive and non-conductive components. Modification of the composite with an epoxy oligomer with a hardener leads to the appearance of conductivity in the material.

Composites have a different surface structure on almost all scales of the hierarchical structure. However, it was shown that the addition of an epoxy oligomer does not significantly change the morphological parameters of the sample at the nanolevel.

Analysis of the XPS data from both composites showed that the addition of graphite or/and epoxy oligomer significantly changes the charge states of atoms and the nature of the chemical bond in the sample. Adding an epoxy oligomer to the composite leads to a decrease in the negative charge on oxygen and an increase in the negative charge on calcium atoms that indicates a decrease in the ionic component of the chemical bond in the overall balance of the chemical bond.

In addition to  $-\text{C}-\text{C}-$  bonds,  $-\text{C}-\text{O}-$  and  $\text{C}=\text{O}$  bonds' characteristics of complex carbon compounds are found in the compounds under study. For composite II, an increase in the relative share of  $\text{C}=\text{O}$  bonds in the total balance of carbon bonds is observed.

Microscopic and XPS data showed the presence of a large number of both conductive and non-conductive sites in composite I. The presence of a percolation effect is revealed, which leads to a slight electrical conductivity of the composite I. Adding an epoxy oligomer to composite II contributes to the formation of much stronger bonds between the conductive fragments of the sample, and, therefore, composite II is much more uniform in conductivity and exhibits conducting properties. The resistive and reactive impedance of samples was measured by electrophysical methods.

The resulting composites have a high thermal stability inherent in hydroxyapatite and may be promising for use in a wide range of applications. Thus, it was found that modification of the composite based on nanodispersed apatite, ultrafine graphite, cellulose fibres with an epoxy oligomer with a hardener has a significant impact on the complex properties of the material obtained, in particular, leads to the appearance of electrical conductivity of the sample.

## REFERENCES

1. F.-F. Chen, Y.-J. Zhu, Z.-C. Xiong, L.-Y. Dong, F. Chen, B.-Q. Lu, and R.-L. Yang, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, No. 45: 39534 (2017);

- DOI: [10.1021/acsami.7b09484](https://doi.org/10.1021/acsami.7b09484).
2. I. Tabiai, K. Chizari, V. Hughes, and T. Daniel, *Technical Report*, Report number: 11.2 (Montréal: École Polytechnique Montréal); DOI: [10.13140/RG.2.2.17004.16007](https://doi.org/10.13140/RG.2.2.17004.16007).
  3. A. Khosla and B. L. Gray, *Materials Letters*, **63**: 1203 (2009); doi: [10.1016/j.matlet.2009.02.043](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.02.043).
  4. A. Khosla, B. L. Gray, *Macromol. Symp.*, **297**: 210 (2010); doi:[10.1002/masy.200900165](https://doi.org/10.1002/masy.200900165).
  5. A. Khosla, *The Electrochemical Society Interface*, **21**: 67 (2012); doi: [10.1149/2.F04123-4if](https://doi.org/10.1149/2.F04123-4if).
  6. A. Shahini, M. Yazdimamaghani, K. J. Walker, M. Eastman, H. Hatami-Marbini, B. Smith, J. L. Ricci, S. Madihally, D. Vashae, and L. Tayebi, *International Journal of Nanomedicine*, **9**: 167 (2014); DOI: <https://doi.org/10.2147/IJN.S54668>.
  7. S. Constanda, M. S. Stan, C. S. Ciobanu, M. Motelica-Heino, R. Guégan, K. Lafdi, A. Dinischiotu, and D. Predoi, *Journal of Nanomaterials*, **2016**: 1 (2016); <http://dx.doi.org/10.1155/2016/3941501>.
  8. R. Rajesh, H. Ayyamperumal, S. Natarajan, and D. Ravichandran, *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, **4**, No. 4: 716 (2012).
  9. A. A. White, S. M. Best, and I. A. Kinloch, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **4**, No. 1: 1 (2007); <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2007.02113.x>.

PACS numbers: 42.70.Jk, 62.23.Pq, 78.30.Jw, 81.07.Pr, 81.70.Pg, 82.35.Np, 82.56.Ub

## **Obtaining of Nanocomposites Based on Comb-Type Siloxane and Reduced Graphene Oxide**

N. Jalagonia<sup>1</sup>, A. Hrubiak<sup>2</sup>, T. Kuchukhidze<sup>1</sup>, L. Kalatozishvili<sup>1</sup>,  
E. Sanaia<sup>1</sup>, G. Bokuchava<sup>1</sup>, I. Petrova-Doycheva<sup>3</sup>, and V. Moklyak<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*LEPL Ilia Vekua Sukhumi Institute of Physics and Technology,  
7, Mindeli Str.,  
0186 Tbilisi, Georgia*

<sup>2</sup>*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,  
36 Acad. Vernadsky Blvd.,  
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

<sup>3</sup>*Open Laboratory on Experimental Micro and Nano Mechanics,  
Institute of Mechanics, Bulgarian Academy of Sciences,  
Acad. G. Bonchev Str., Block 4,  
1113 Sofia, Bulgaria*

Comb-type siloxane belongs to graft polymers with high density in segments of main backbone, which have considerably attracted interest of researchers due to unique architecture. Hydrosilylation reactions are used for synthesis of graft polymers. The aim of presented work is obtaining of photopolymers based on polydimethylsiloxane (PDMS). For this purpose, we have conducted hydrosilylation reaction of polymethylhydrosiloxane (PMHS) with allyl acrylate and vinyltriethoxysilane in the presence of Karstedt's catalyst in toluene. Nanocomposites are fabricated based on PDMS and reduced graphene oxide with different content in the range of 0.5–0.8 wt.%. Materials' structure and composition are characterized by FTIR, NMR, TGA, DMTA, Raman, and SEM analyses in order to determine the structure, morphology, filler dispersion, defects and other characteristics.

Силоксан гребінчастого типу належить до прищеплених полімерів з високою щільністю у сегментах основного кістякового ланцюга, які викликали значний інтерес дослідників завдяки унікальній архітектурі. Реакції гідросилілування використовуються для синтезу прищеплених полімерів. Метою представленої роботи є одержання фотополімерів на основі полідиметилсилоксану (ПДМС). Для цього нами було проведено реакцію гідросилілування поліметилгідросилоксану (ПМГС) з алілакрилатом і вінілтриетоксисиланом у присутності Карстедтового ката-

лізатора в толуолі. Наноккомпозити виготовляються на основі ПДМС і відновленого оксиду графена з різним вмістом у діапазоні 0,5–0,8 мас.%. Структура та склад матеріалів характеризуються методами ФПЧ, ЯМР, ТГА, ДМТА, Раманової аналізи та СЕМ з метою визначення структури, морфології, дисперсії наповнювача, дефектів та інших характеристик.

Силоксан гребенчатого типа относится к привитым полимерам с высокой плотностью в сегментах основной остовной цепи, которые вызвали значительный интерес исследователей благодаря уникальной архитектуре. Реакции гидросилилирования используются для синтеза привитых полимеров. Целью представленной работы является получение фотополимеров на основе полидиметилсилоксана (ПДМС). Для этого нами была проведена реакция гидросилилирования полиметилгидросилоксана (ПМГС) с аллилакрилатом и винилтриэтоксисиланом в присутствии катализатора Карстедта в толуоле. Наноккомпозиты изготавливаются на основе ПДМС и восстановленного оксида графена с различным содержанием в диапазоне 0,5–0,8 масс.%. Структура и состав материалов характеризуются методами ФПИК, ЯМР, ТГА, ДМТА, рамановского анализа и СЭМ с целью определения структуры, морфологии, дисперсии наполнителя, дефектов и других характеристик.

**Key words:** comb-type siloxane, hydrosilylation, nanocomposite, 3D printer.

**Ключові слова:** силоксан гребінчастого типу, гідросилілування, наноккомпозит, 3D-принтер.

**Ключевые слова:** силоксан гребенчатого типа, гидросилилирование, наноккомпозит, 3D-принтер.

*(Received 21 June, 2019)*

## 1. INTRODUCTION

Organo-siloxane polymers belong to hybrid materials, where organic groups are grafted on main inorganic siloxane backbone, and they are composed of organic groups hanging on the main inorganic silicon backbone. They also belong to semi-inorganic polymers' class. Interest towards organo-siloxane increases because of unique properties such as low glass-transition temperature, temperature and oxidative stability, low surface temperature, stability to UV irritation, hydrophobicity. It is possible to create new polymers by grafting various functional groups (epoxy, amine, carboxyl, anhydride, nitro, hydroxyl, vinyl, acryl and others) on main and side backbones [1–3].

Comb-type siloxane belongs to graft polymers with high density

in segments of main backbone, which have considerable attracted interest of researchers due to a unique architecture [4–7].

Hydrosilylation reactions are characterized by great practical significance. They are the most effective and convenient methods for obtaining of relevant silicon-organic compounds. Silylation is used to obtain low-molecular compounds as well as molecular compounds and their modification. Great interest is due to the simplicity, convenience and absence of co-product [5, 6].

Recently, hard and elastic materials with low density are used, and great attention is paid to composites based on polymers and carbon nanostructures (graphene, carbon nanotubes), owing to their unique electrical and mechanical properties [8–10].

Addition of carbon nanostructures into polymer materials gives very new properties of the obtained composite. For example, less than 1% carbon nanostructures in polymer increases electroconductivity by 10 times, thermal conductivity by 2–3 times, *etc.*

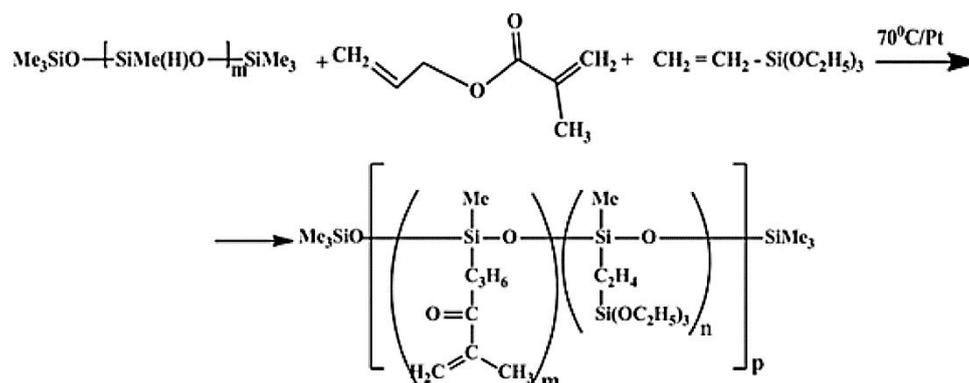
## 2. MATERIALS AND METHODS

**Materials.** Polymethylhydrosiloxane (PMHS), allyl metacrylate, vinyltriethoxysilane, platinum (0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyl disiloxane complex (2%-solution in xylene), diphenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine oxide supplied from *Sigma Aldrich*. Toluene was dried over and distilled from sodium under an atmosphere of dry nitrogen.

FTIR spectra were obtained on a Nicolet Nexus (Thermo Nicolet Corp., Madison, WI) 470 machine with a mercury–cadmium–telluride detector type B (MCTB). <sup>1</sup>H-NMR spectra were recorded on a Bruker (Rheinstetter, Germany) ARX400 NMR spectrometer at a 400 MHz operating frequency with CDCl<sub>3</sub> as the solvent and an internal standard.

Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) was also carried in temperature range from –80°C to 20°C; regime of oscillation was as follows: load = 1 N, frequency = 1 Hz.

**Hydrosilylation Reaction of PMHS to Allylmetacrylate and Vinyltriethoxysilane.** 1 g polymethylhydrosiloxane, 1.26 g allylmetacrylate, and 0.95 g vinyltriethoxysilane were placed into a 50 ml flask under nitrogen. Then the mixture was dissolved 15 ml of toluene, and 3 μL Karstedt's catalyst was syringed into the flask. The homogeneous mixture was degassed and placed into an oil bath, which was previously set to 60°C, and reaction continued at 70°C. The reaction was controlled by decrease of intensity of active ≡Si–H groups (Scheme 1). Then 0.1% activated carbon was added and refluxed for 3 h for deactivation of catalysts. All volatiles were removed by rotary evaporation, and the obtained product was precipi-



Scheme 1.

tated at least three times into pentane to remove side products. Finally, all volatiles were removed under vacuum, and colourless viscous product was obtained.

**Synthesis of Reduced Graphene Oxide (rGO).** Synthesis of graphene oxide was carried out by modified Hummers method. 300 ml flask was placed into an ice bath, 3 g natural graphite was added into a mixture of 30 ml 98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2.5 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  and 2.5 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ , and the solution was stirred at  $80^\circ\text{C}$  during 5 h. Pre-oxidized graphite was washed and dried in vacuum. Obtained product was mixed with 100 ml 98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , and 7.5 g  $\text{KMnO}_4$  was added at a temperature below  $15^\circ\text{C}$ ; 150 ml  $\text{H}_2\text{O}$  was added and stirred during 2 h; additional 200 ml  $\text{H}_2\text{O}$  and 15 ml 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  dropwise were added into a solution. Resulting mixture was washed, and product was obtained after drying in a vacuum oven. Ethanol was added in the obtained product, and sonication was carried out during 30 min to obtain stable suspension. Reduction of GO solution was carried out in microwave.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

The aim of presented work was obtaining of photopolymers based on PDMS [11–13]. For this purpose, we have conducted hydrosilylation reaction of polymethylhydrosiloxane (PMHS) with allyl acrylate and vinyltriethoxysilane in the presence of Karstedt's catalyst in toluene. Obtained polymer is liquid and well soluble in organic solvents with specific viscosity  $\eta_{\text{sp}} \approx 0.4$ . The end of reaction was tested by FTIR, where peak at  $1260 \text{ cm}^{-1}$  belonging to Si–H bonds disappears. After this, the polymer was distilled in vacuum; cross-linking agent was added about 1% and cured by UV during 1 h.

Second step was the addition of photoinitiator, which is dissolved

in monomer and reduced graphene oxide. Nanocomposite was obtained by solution-mixing method. Then, polymer surface was treated by Ar and curing by UV for 2–3 h.

The structure and composition of the obtained compounds were studied by determination of molecular masses, FTIR,  $^1\text{H-NMR}$  spectra data, SEM, TGA, and DMTA.

In the FTIR spectra (Fig. 1, *a*), we observed absorption bands characteristic for  $\equiv\text{Si-CH}_3\text{-Si}\equiv$  bonds at  $1044\text{ cm}^{-1}$  and absorption bands characteristic for  $-\text{CH}_2-$  at  $2860\text{ cm}^{-1}$ . Results showed that all active Si-H bonds of PMHS enter in hydrosilylation reaction with allyl methacrylate and vinyltriethoxysilane. In the  $^1\text{H-NMR}$  spectra (Fig. 1, *b*), we observed signals characteristic for methyl protons of  $\equiv\text{Si-CH}_3$  and  $\equiv\text{Si-(CH}_3)_3$  with chemical shifts  $\delta \approx 0.09$  ppm. Triplet signal with centre of chemical shift at  $\delta \approx 2.30$  ppm and  $\delta \approx 2.50$  ppm corresponds to protons' methylene-groups' fragment.

Synthesized GO was characterized by Raman spectroscopy and SEM (Fig. 2, *a, b*). In the Raman spectrum, the G-band and D-band of GO appear at  $1595\text{ cm}^{-1}$  and  $1347\text{ cm}^{-1}$ , respectively. SEM shows that obtained *rGO* layers have thickness  $\approx 20\text{--}40\text{ nm}$ .

Mechanical properties of obtained polymers depend on intensity of UV irradiation. These eco-friendly photopolymers can be used successfully in SLA 3D printer.

*rGO*/polymer nanocomposites were prepared by physical mixing method. At first, filler mixed into liquid polymer, which is dissolved in organic solvent. Then, solvent is removed by evaporation, and composite is obtained, where filler is distributed well in polymer. Results show that addition of carbon nanostructures in polymers improves number of composite properties.

Dynamic mechanical measurements are very sensitive to the

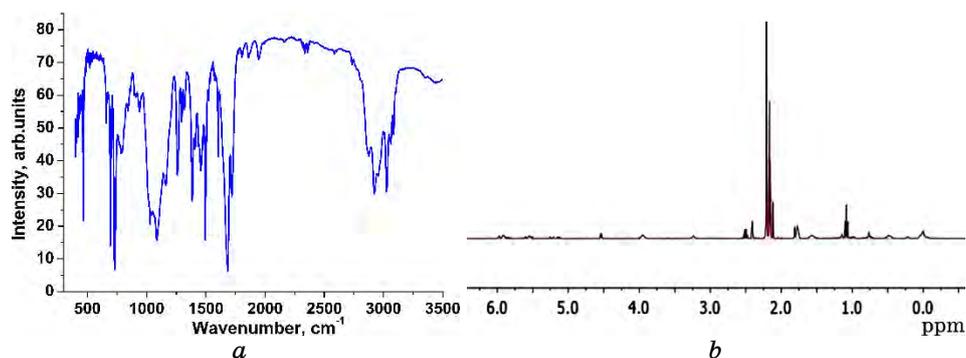


Fig. 1. FTIR data (*a*) and  $^1\text{H NMR}$  (*b*) of UV curable PDMS.

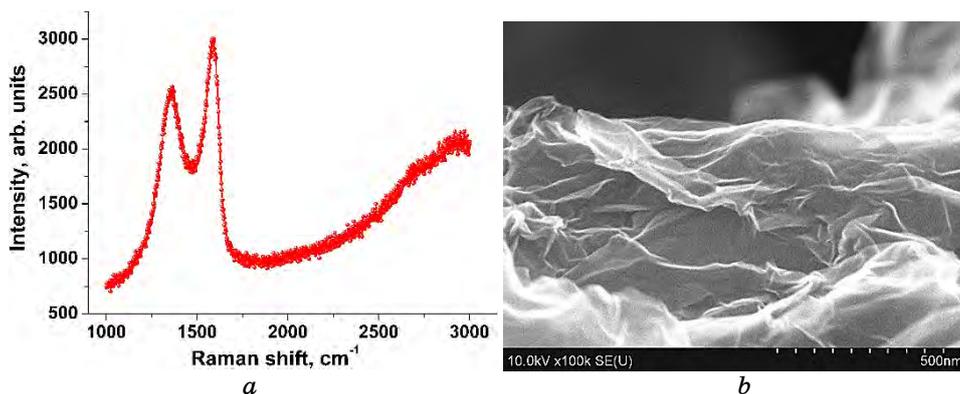


Fig. 2. Raman spectrum (a) and SEM (b) of reduced graphene oxide.

chemical and physical structures of polymeric materials. In this work, DMTA was used to verify the composite morphology and to measure its glass-transition temperatures (Fig. 3, a). The results were obtained with a frequency of 1 Hz.

In the DMTA data, the low-temperature zone corresponds to the glassy state of the polymer, where the storage modulus is high and decreases slowly with the increase of the temperature. Storage modulus increases as the concentration of *r*GO rises (Fig. 3, b). According to TGA data, *r*GO/siloxane nanocomposite starts slow losing mass between 250–400°C due to polymer degradation, and the rest of the carbon material remains stable up to  $\approx 700^\circ\text{C}$ .

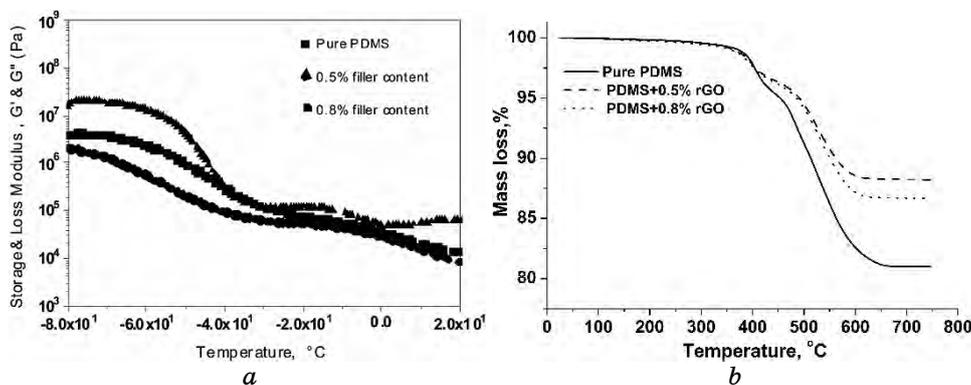


Fig. 3. Storage modulus and loss modulus as functions of temperature (a) and TGA (b) of nanocomposite.

#### 4. CONCLUSIONS

The UV-curable PDMS samples were successfully synthesized by hydrosilylation reaction in the presence of Karstedt's catalyst. The optimal reaction condition for completely converting –SiH groups to methacrylate and vinyl groups were used with a ratio of 1:20:30. The synthesized polymers were investigated by FTIR, <sup>1</sup>H NMR, TGA, and DMTA. Results showed that all active Si–H bonds of PMHS enter in hydrosilylation reaction with allyl methacrylate and vinyltriethoxysilane. Mechanical properties of the obtained polymers depend on intensity of UV irradiation. These photopolymers can be successfully used in SLA 3D printer. Nanocomposites were prepared by physical mixing method.

#### ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the H2020 MCA RISE project ‘Graphene-3D’, Grant No. 734164, funded by the European Union.

#### REFERENCES

1. J. E. Mark, *Macromolecules*, **11**, No. 4: 627 (1978); <https://doi.org/10.1021/ma60064a001>.
2. I. Yilgor and J. E. McGrath, *Polysiloxane Copolymers/Anionic Polymerization*. In: *Advances in Polymer Science* (Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag: 1988).
3. C. Eaborn, *Organische Verbindungen*. In: *Organosilicon Compounds* (London: Butterworth Scientific Publications: 1960).
4. E. G. Rochow and W. F. Gilliam, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, No. 6: 1772 (1945).
5. R. G. Jones, W. Ando, and J. Chojnowski, *Silicon-Containing Polymers*. In: *The Science and Technology of Their Synthesis and Applications* (Dordrecht: KluwerAcademic Publishers: 2000).
6. B. Thavornnyutikarn, R. Nonthabenjawan, P. Ngamdee, and W. Janvikul, *Journal of Metals, Materials and Minerals*, **18**, No. 2: 213 (2008).
7. Y. Karatas, N. Kaskhedikar, M. Burjanadze, and H.-D. Wiemhöfer, *Macromol. Chem. Phys.*, **207**, No. 4: 419 (2006); <https://doi.org/10.1002/macp.200500470>.
8. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Carbon*, **45**, No. 2: 1558 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>.
9. J. Du and H. M. Cheng, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **213**, Nos. 10–11: 1060 (2012); <https://doi.org/10.1002/macp.201200029>.
10. S. X. Zhou, Y. Zhu, H. D. Du, B. H. Li, and F. Y. Kang, *New Carbon Mater.*, **27**, No. 4: 241 (2012); [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(12\)60015-8](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(12)60015-8).
11. N. Jalagonia, I. Esartia, T. Tatrishvili, E. Markarashvili, J. Aneli, and O. Mukbaniani, *Oxid. Commun.*, **39**, No. 2: 1282 (2016).
12. O. Mukbaniani, J. Aneli, I. Esartia, T. Tatrishvili, E. Markarashvili, and

- N. Jalagonia, *Macromolecular Symposia*, **328**, No. 1: 25 (2013);  
<https://doi.org/10.1002/masy.201350603>.
13. N. Jalagonia, T. Kuchukhidze, E. Sanaia, L. Kalatozishvili, R. Ivanova, B. Khvitia, and G. Bokuchava, *Bulletin of the Georgian National Academy of Science*, **12**, No. 4: 72 (2018).

PACS numbers: 07.07.Df, 68.65.Ac, 73.20.Mf, 73.21.Ac, 77.55.-g, 78.67.Pt, 78.67.Wj

## Observation of Surface-Plasmon Resonance in Metal–Dielectric Thin Films Covered by Graphene

L. V. Poperenko, A. L. Yampolskiy, O. V. Makarenko, O. I. Zavalistyi,  
and V. V. Prorok

*Taras Shevchenko National University of Kyiv,  
64/13, Volodymyrska Str.,  
UA-01601 Kyiv, Ukraine*

The plasmon properties of hybrid metal–dielectric nanostructures on the base of thin Cu films protected from oxidation under atmospheric conditions by dielectric  $\text{HfO}_2$  layer and/or graphene layer are considered. The ellipsometry experiment and polarimetry with the excitation of surface plasmons into thin films within the Kretschmann's geometry at a probe light wavelength of  $\lambda = 625$  nm are fulfilled. The angular dependences of the ellipsometric parameters  $\psi(\theta)$  and  $\Delta(\theta)$  as well as an internal reflection coefficient  $R_{\text{IN}}(\theta_{\text{IN}})$  are measured. These experimental data are compared to corresponding dependences calculated by using the matrix method in accordance to the proposed theoretical model of the multilayer structure. The numerical values of the heterostructure-layers' optical constants  $n$  and  $k$ , by means of the calculations, are a subject to variation in order to achieve the minimum error deviation between the experimental and calculated data. This gives a possibility for additional control of the optical parameters of the structure layers. The angular dependences of the internal reflection coefficient  $R_{\text{IN}}(\theta_{\text{IN}})$  of the samples investigated possess a typical form of failure (deep minimum) at a certain angle, which is concerned with surface plasmon-resonance excitation. According to the feature of behaviour of these curves, conclusions due to suitability of using these heterostructures as plasmon sensors are made. To estimate the level of such sensors' efficiency, theoretical calculations of the internal reflection coefficient at variation of the refractive index values of the medium, which is in contact with the upper structure surface, are performed. The appropriate graphs possess the inclination, which determines sensitivity of the sensor. Typical sensitivity value for these heterostructures is equal to 100–200 deg/RIU (Refractive Index Unit) in the vicinity of  $n = 1.3$  RIU.

Розглянуто плазмонні властивості гібридних металодіелектричних нанорозмірних структур на основі тонких плівок Cu, захищених від окиснення в умовах повітряної атмосфери діелектричним шаром  $\text{HfO}_2$  та/або графеновим шаром. Експеримент проведено методом еліпсометрії та поляриметрії

із збудженням поверхневих плазмонів у таких структурах у Кречманнівій геометрії при довжині хвилі зондового світла  $\lambda = 625$  нм. Для них виміряно кутові залежності еліпсометричних параметрів  $\psi(\theta)$  і  $\Delta(\theta)$ , а також коефіцієнта внутрішнього відбивання  $R_{\text{IN}}(\theta_{\text{IN}})$ . Ці експериментальні дані порівняно з відповідними залежностями, розрахованими матричною методою згідно з моделлю багатошарової структури. Числові значення оптичних сталей  $n$  і  $k$  шарів гетероструктури піддано варіюванню для досягнення збігу з мінімальною похибкою між експериментальними та теоретичними даними. Криві залежностей внутрішнього відбивання  $R_{\text{IN}}(\theta_{\text{IN}})$  досліджених зразків мають характерну особливість у вигляді глибокого мінімуму при певному куті падіння  $p$ -поляризованого світла, що є однозначним доказом існування у них поверхневого плазмонного резонансу. За особливостями поведінки цих кривих з'ясовано можливість використання таких гетероструктур в якості плазмонних сенсорів. Для оцінки рівня ефективності такого типу сенсорів виконано теоретичні розрахунки коефіцієнта внутрішнього відбивання при варіюванні показника заломлення середовища, яке контактує з верхньою поверхнею структури. Одержано криві відповідних залежностей, за нахилом яких запропоновано визначати чутливість сенсора. Типове значення цієї величини для досліджених гетероструктур становить 100–200/RIU (Refractive Index Unit) в околі  $n = 1,3$  RIU.

Рассмотрены плазмонные свойства гибридных металлodieлектрических наноразмерных структур на основе тонких плёнок Cu, защищённых от окисления в условиях воздушной атмосферы диелектрическим слоем  $\text{HfO}_2$  и/или графеновым слоем. Эксперимент проведён методом эллипсометрии и поляриметрии с возбуждением поверхностных плазмонов в таких структурах в геометрии Кречманна при длине волны зондового света  $\lambda = 625$  нм. Для них измерены угловые зависимости эллипсометрических параметров  $\psi(\theta)$  и  $\Delta(\theta)$ , а также коэффициента внутреннего отражения  $R_{\text{IN}}(\theta_{\text{IN}})$ . Эти экспериментальные данные сравнены с соответствующими зависимостями, рассчитанными матричным методом согласно модели многослойной структуры. Числовые значения оптических постоянных  $n$  и  $k$  слоёв гетероструктуры подвергнуты варьированию для достижения совпадения с минимальной погрешностью между экспериментальными и теоретическими данными. Кривые зависимостей внутреннего отражения  $R_{\text{IN}}(\theta_{\text{IN}})$  исследованных образцов имеют характерную особенность в виде глубокого минимума при определённом угле падения  $p$ -поляризованного света, что является однозначным доказательством существования у них поверхностного плазмонного резонанса. По особенностям поведения этих кривых установлена возможность использования таких гетероструктур в качестве плазмонных сенсоров. Для оценки уровня эффективности такого типа сенсоров выполнены теоретические расчёты коэффициента внутреннего отражения при варьировании показателя преломления среды, которая контактирует с верхней поверхностью структуры. Получены кривые соответствующих зависимостей, по наклону которых предложено определять чувствительность сенсора. Типичное значение этой величины для исследованных гетероструктур составляет 100–200/RIU (Refractive Index Unit) в окрестности  $n = 1,3$  RIU.

**Key words:** multilayer structures, dielectric layer, hafnium oxide, gra-

phene, surface plasmon resonance, biosensors.

**Ключові слова:** багат шарові структури, діелектричний шар, оксид гафнію, графен, поверхневий плазмонний резонанс, біосенсиори.

**Ключевые слова:** многослойные структуры, диэлектрический слой, оксид гафния, графен, поверхностный плазмонный резонанс, биосенсоры.

(Received 20 March, 2019)

## 1. INTRODUCTION

The one of major applications of surface plasmon physics has started from the theoretical prediction and experimental confirmation of the huge sensitivity of surface plasmons to their local dielectric environment to characterise the growth of films [1] and the electrochemical and biological processes [2]. Nylander *et al.* extended this statement to show that surface plasmons could be used as a basis for sensing antibodies in fluids [3]. These experiments paved the way for the first commercial surface-plasmon resonance (SPR) sensors released by Biacore [4]. Strong interactions between the surface plasmon and biomolecules on the metal surface have two important consequences, namely, light can be confined in an area smaller than that predicted by the diffraction limit, and the local electromagnetic-field intensity can be enhanced by many orders of magnitude [5, 6].

Metals as materials with high free-electron density and possible weak interband transitions in the visible range are the most suitable materials for plasmon applications. Traditionally, gold is widely used, though silver and copper are perspective as well [7]. However, these metals have high chemical activity and tend to oxidize in air ambient. It is clear that SPR response of such sensors will decrease in time.

In this work, main purpose is to find a way to prolong plasmon sensors lifetime. A potential solution is to use graphene as a protective barrier on copper or silver thin film as a base for SPR sensor within the broad spectral region, namely, from blue to near infrared [7, 8]. Very stable and flat thin graphene layer can also help to solve such a problem of functionalization of thin metal film with biomolecular recognition elements. Usually, the passive adsorption of receptors to the metal surface represents the most simple and straightforward functionalization method. It may be note that the graphene-protected copper and silver SPR sensors also survive only during 0.5–1 year [7].

We have studied optical properties of plasmon heterostructures of hybrid systems with atomically thin materials such as graphene and thin dielectric layer (< 10nm). The graphene coating can provide not

only additional corrosion barrier but also allow the targeted bio-functionalization of its surface. The combination of plasmon film with dielectric layer and graphene has yielded significant advances in SPR sensing due to the interference of the reflected waves on interfaces metal/dielectric and dielectric/graphene and promotes the extension of the plasmon wave propagation. The aim of the work was to find out what will be the surface-plasmons' excitation process in thin copper films protected from oxidation by a dielectric layer, and to evaluate the efficiency of their functioning as plasmon sensors with an additional top graphene layer deposited.

## 2. GETTING EXPERIMENTAL DATA

All metal films studied were deposited using electron-beam evaporation with glass substrates thickness of 1 mm. To grow these films, we used a commonly available deposition apparatus with base pressures in the interval of  $10^{-5}$  to  $10^{-6}$  Torr. To control growth of the metal film, a calibrated quartz microbalance (QCM) was used. We also deposited Cr adhesive layers about of 1.5 nm thick on clean glass substrates before Cu-films' deposition. For Cu films prepared, the good adhesion and random grains were achieved, when Cu deposition rate was equal to  $\cong 1$  nm/s. On the top of Cu films,  $\text{HfO}_2$  layer was also deposited with small rate of 0.05–0.1 nm/s.

The surface morphology and RMS surface roughness of  $\text{HfO}_2$  layer deposited was characterized by atomic force microscopy (AFM). AFM analysis is performed in the tapping mode on the sample to examine the surface morphology in a scan area approximately of  $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$ . Cu/ $\text{HfO}_2$  heterostructure maintains a quiet smooth surface morphology (RMS roughness changes from 2 to 3 nm). It is also worth noting that the investigated hybrid nanofilms exhibit the continuous (without any islands) morphologies.

Chemical vapour deposition (CVD) graphene transfer on Cu– $\text{HfO}_2$  surface was performed as follows. CVD graphene grown on copper film was removed by etching the copper in 0.15 Mol ammonium persulfate for  $\cong 8$  hours. Before etching, graphene was covered by

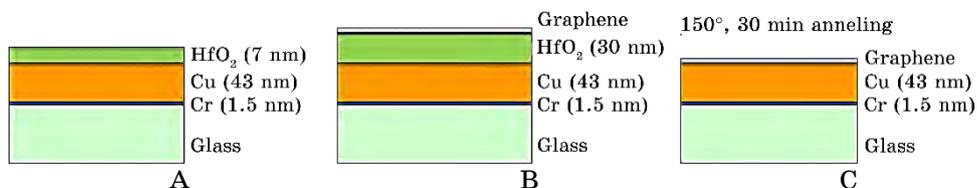


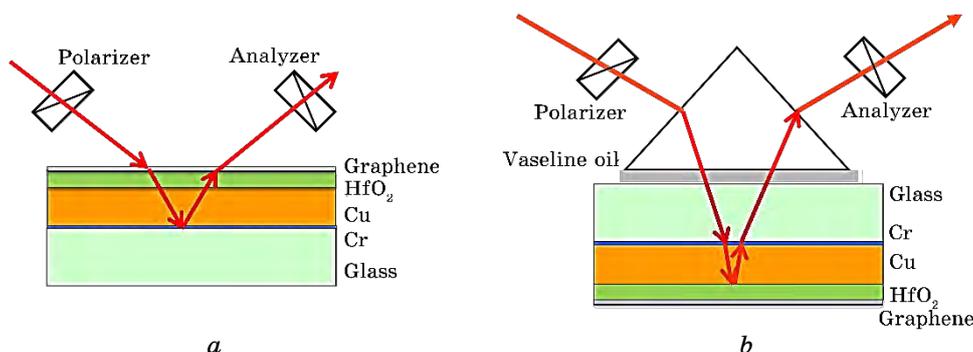
Fig. 1. The structure of the samples investigated.

$\cong 500$  nm of PMMA with a tape window cut out and placed on the PMMA; so, the membrane can be mechanically moved after etching. The free-floating graphene membrane was transferred to a clean dish of deionised (DI) water for 10 min, then to a second dish of DI water for a further 10 min to remove contamination from etchant solution. The PMMA–graphene film was then transferred onto the target Cu–HfO<sub>2</sub> films into a desired position. Finally, the PMMA layer was removed in acetone.

A set of three samples was fabricated, the structure of which is shown in Fig. 1. The first (A) consists of a thin copper film coated with a protective oxide HfO<sub>2</sub> layer; the second (B) has a similar structure, but still contains an additional graphene monolayer; the third (C) has only a copper film with deposited graphene layer on its surface. The graphene surface of sample C was further cleaned by argon/hydrogen annealing at 150°C for 30 mins.

Optical constants of thin films obtained (refractive index  $n$  and extinction coefficient  $k$ ) were firstly verified by ellipsometric measurements (Fig. 2, *a*). In the previous paper [9], ellipsometry was used to check, if there is some optical anisotropy of such heterostructures, and its absence was established. In this paper, the studies were also performed on a multifunctional experimental setup described in [10, 11]. This setup allows one to perform various types of optical research, in particular, polarimetric measurements. Ellipsometric experiment was carried out according to the typical scheme of rotating analyser [12]. The radiation source was a LED with wavelength  $\lambda = 625$  nm and spectral FWHM  $\Delta\lambda = 10$  nm. The probe ray fell on the top (thin film) side of the samples during ellipsometry.

In order to detect plasmon resonance in the manufactured specimens, an optical polarimetric experiment was conducted in the geometry of surface-plasmon excitation based on Kretschmann's



**Fig. 2.** Two methods of conducting an experiment: ellipsometric (*a*) and reflectometric with surface plasmon excitation (*b*).

scheme (Fig. 2, *b*). The sample glass substrate was coupled with internal reflection prism, through which a probe beam polarized in *p*-plane passes. Vaseline oil was applied to create an optical contact between the specimen and the prism. Its refractive index in the spectral region selected amounts  $n = 1.464$  (refractive index of the prism is  $n = 1.511$ , and the glass substrates have  $n = 1.506$ ). When passing inside the prism, immersion and substrate, the beam was subjected to attenuated internal reflection, went outside and was recorded by a photodetector.

Output radiation intensity was being recorded, while scanning the selected external incident angle  $\theta_{\text{EXT}}$  range (the angle of incidence onto the first prism face). The internal incident angle  $\theta_{\text{IN}}$  onto heterostructure was changing accordingly. At certain values of  $\theta_{\text{IN}}$ , favourable conditions were created for the occurrence of a surface plasmon resonance in the metallic film, because of which a part of light-wave energy passed into the sample. Thus, it is possible to experimentally register its SPR-curve  $R_{\text{IN}}(\theta_{\text{IN}})$ .

The calculation of optical characteristics of thin-film structures was carried out using the matrix method described in [13]. Mathematically, determining the coefficients of reflection, transmission and absorption of multilayer systems was to find the stationary amplitudes of the electric field intensity vectors at all boundaries of the interface medium, taking into account the interference phenomena in each layer. To find the ellipsometric parameters  $\psi$  and  $\Delta$ , such calculations were performed for *p*- and *s*-polarized waves.

**TABLE.** Comparison of layers parameters  $n$  and  $k$  obtained from experiments and given in literary sources [14–16].

Sample	Material, nm	Ellipsometry		Plasmon excitation	
		$n$	$k$	$n$	$k$
A	Cr (1.5)	3.155*	3.308*	3.155*	3.308*
	Cu (43)	0.11	3.24	0.06–0.55	3.26–3.37
	HfO <sub>2</sub> (7)	2.107*	0.00*	2.107*	0.00*
B	Cr (1.5)	3.155*	3.308*	3.155*	3.308*
	Cu (40)	0.16	2.39	0.06–0.55	3.26–3.37
	HfO <sub>2</sub> (30)	2.107*	0.00*	2.107*	0.00*
	Graphene	2.724*	1.345*	2.724*	1.345*
C	Cr (1.5)	3.155*	3.308*	3.155*	3.308*
	Cu (43)	0.11	2.88	0.07–0.66	3.00–3.16
	Graphene	2.724*	1.345*	2.724*	1.345*

*Note:* \*The marked values were fixed at variance and accepted to be equal to literary data [14–16].

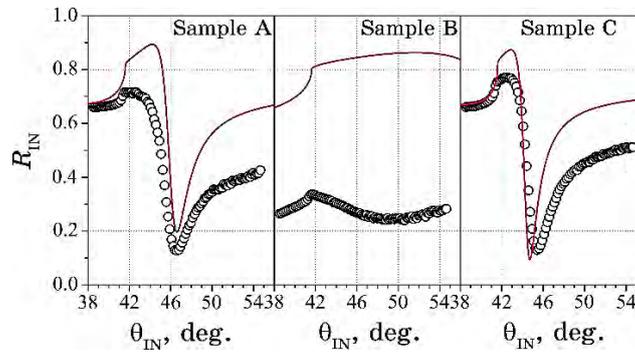
In obtaining the  $R_{\text{IN}}(\theta_{\text{IN}})$  dependences, the probe beam refraction and reflection during its passing the prism, immersion and sample substrate were also taken into account. Corresponding correction of the reflection coefficient was carried out using the Fresnel formulae.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

At the first stage of the experiment, angular dependences of ellipsometric parameters  $\psi(\theta)$  and  $\Delta(\theta)$  of each sample were measured. They were compared with theoretically calculated ones, and optimal  $n$  and  $k$  values, giving the minimum curves difference, were found. Because of the impossibility of simultaneously combining both the curve pair for  $\psi(\theta)$  and the pair of dependences for the ellipsometric parameters  $\Delta(\theta)$ , which can be caused by the scattering of light in the samples, only the limits of the values  $n$  and  $k$  can be estimated. The results of the corresponding variation of the optical constants  $n$  and  $k$  are given in Table.

The parameters of thin Cr layer as well as graphene were considered to be known [14, 16], because their change almost did not affect the form of the dependences  $\psi(\theta)$ ,  $\Delta(\theta)$  and  $R_{\text{IN}}(\theta_{\text{IN}})$ . Neither dominant was influence of  $\text{HfO}_2$  constants. To compare the results of the optical constants  $n$  and  $k$  variation, we note here the corresponding data [17], according to which Cu has  $n = 0.113$  and  $k = 3.484$  at the selected wavelength.

For each sample, the  $R_{\text{IN}}(\theta_{\text{IN}})$  SPR-curve was also being measured in  $p$ -polarized light. The corresponding graphs are presented in Fig. 3. They demonstrate a good qualitative agreement between the experimental data and numerical results, with the exception of sample B.

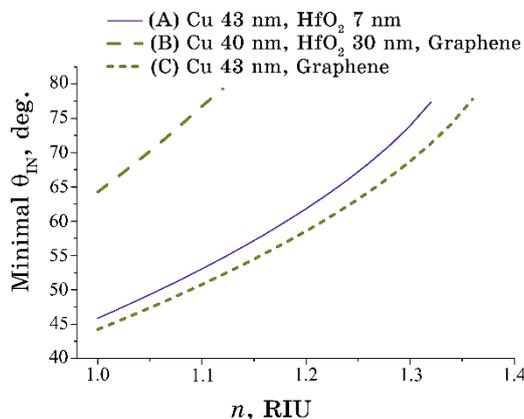


**Fig. 3.** Experimentally measured (circles) and theoretically simulated (lines) SPR-curves of the samples studied.

All these obtained dependences are characterized by a slightly smoothed form and a smaller amplitude of experimental-curves' deviation compared with the theoretical ones. In the corresponding spectral range, such 'blurring' of the contours may be caused by an insignificant statistical spread of the thin-film layers' thickness on different parts of their surface, to which theoretical calculations are sensitive. Because of this, the interference conditions for optical radiation that passes through these layers are violated. As far as sample B is concerned, the deviation of data for which is the most significant one, it is possible to assume significant heterogeneity of its  $\text{HfO}_2$  oxide layer, which, moreover, has a maximum thickness in comparison with other samples. This is confirmed by the variation in the optical thickness of the  $\text{HfO}_2$  layer ( $nd$ , where  $n$  is refractive index,  $d$  is the layer thickness) used in the theoretical model from 30 nm to 13 nm. Then, the minima position of  $R_{\text{IN}}(\theta_{\text{IN}})$  curves and their depth are almost identical, although their general shape in this case is still different.

Similar to ellipsometric data, for the experimental and simulated  $R_{\text{IN}}(\theta_{\text{IN}})$  curves shown in Fig. 3, fitting with optimal  $n$  and  $k$  constants, search was also been performed. Variation of  $\text{HfO}_2$  layers' refractive index within  $n = 2.00$ – $2.25$  range, as it turned out, only leads to the curve minimum bias approximately  $\pm 0.5$  without significantly altering its shape. Therefore, this parameter also left fixed. The resulting values of the layers  $n$  and  $k$  obtained are presented in Table.

The aforementioned theoretical model was also been applied to assess efficiency level of the investigated structures, when used them as plasmon sensors. For each of the samples, angular position of the SPR-curve minimum was computed as a function of an ana-



**Fig. 4.** Dependences of the SPR-minimum angular position from the analyte refractive index  $n$  for the sensors considered.

lyte refractive index (the medium contacting with the top layer of the sensor). Such dependences are presented in Fig. 4.

It can be seen that the curve for sample A protected by HfO<sub>2</sub> layer has a certain bias relative to the curve for graphene-protected sample C. At the same time, for the sample B, this shift is very significant. Although its functioning as a plasmon sensor in this case is possible, the available range of analyte refractive indexes for determining will be limited to  $\cong 1.12$  RIU (Refractive Index Unit).

The criterion for the effectiveness of SPR-sensors based on the structures considered may be their sensitivity to the analyte refractive index change, which should be determined by the corresponding curves' inclination. As one can see from Fig. 4, the inclination changes somewhat at different of refractive index values. Thus, in the vicinity of  $n = 1.05$  RIU, the sensitivity is about 71 deg/RIU for sample A, 125 deg/RIU for sample B, and 65 deg/RIU for sample C. In the vicinity of  $n = 1.31$  RIU, one has 173 deg/RIU for sample A and 130 deg/RIU for sample C.

The obtained dependences have shown that the available refractive index range to determine and the sensitivity of the A and C sensors, coated with oxide and graphene layers, respectively, differ insignificantly.

#### 4. CONCLUSIONS

Thin Cu films protected from atmospheric oxidation by dielectric HfO<sub>2</sub> and/or grapheme layer are characterized by surface-plasmon excitation at an angle of internal reflection  $\theta_{\text{IN}} \approx 46^\circ$  (probe light wavelength  $\lambda = 625$  nm). They can be effectively applied as plasmon sensors, if the oxide-layer thickness does not exceed 30 nm. An overly thick HfO<sub>2</sub> layer causes a decrease in the range of analyte refractive indexes available for registration by such sensors. The typical sensitivity value for optical diagnostics of condensed media using these structures will be about 100–200 deg/RIU near  $n = 1.3$  RIU.

#### REFERENCES

1. I. Pockrand, J. D. Swalen, J. G. Gordon, and M. R. Philpott, *Surf. Sci.*, **74**: 237 (1978); [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(78\)90283-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(78)90283-2).
2. J. G. Gordon and S. Ernst, *Surf. Sci.*, **101**: 499 (1980); [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(80\)90644-5](https://doi.org/10.1016/0039-6028(80)90644-5).
3. B. Liedberg, C. Nylander, and I. Lundström, *Sens. Actuators*, **4**: 299 (1983); [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(83\)85036-7](https://doi.org/10.1016/0250-6874(83)85036-7).
4. B. Liedberg, C. Nylander, and I. Lundström, *Biosens. Bioelectron.*, **10**, Iss. 8: i (1995); [https://doi.org/10.1016/0956-5663\(95\)96965-2](https://doi.org/10.1016/0956-5663(95)96965-2).
5. W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, *Nature*, **424**: 824 (2003);

- <https://doi.org/10.1038/nature01937>.
6. S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (New York, U.S.A.: Springer: 2007).
  7. V. G. Kravets, R. Jalil, Y.-J. Kim, D. Ansell, D. E. Aznakayeva, B. Thackray, L. Britnell, B. D. Belle, F. Withers, I. P. Radko, Z. Han, S. I. Bozhevolnyi, K. S. Novoselov, A. K. Geim, and A. N. Grigorenko, *Sci. Rep.*, **4**: 5517 (2014); <https://doi.org/10.1038/srep05517>.
  8. H. Y. Hong, J. S. Ha, S.-S. Lee, and J. H. Park, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**: 5014 (2017); <https://doi.org/10.1021/acsami.6b15229>.
  9. V. G. Kravets, Yu. V. Kudriavtsev, I. O. Liashenko, L. V. Poperenko, and A. O. Schherbakov, *Bulletin of Taras Shevchenko National University of Kyiv*, **3**: 287 (2017).
  10. O. V. Makarenko, A. L. Yampolskiy, B. V. Karlenko, and I. V. Slobodyaniuk, *Kompleks Avtomatyzatsii Honiometra* [An Automation Complex for Goniometer]: Patent 131954 UA. G01B 11/26 (Promyslova Vlasnist', No. 3: 4.89) (2019) (in Ukrainian).
  11. A. L. Yampolskiy, O. V. Makarenko, B. V. Karlenko, A. I. Sharapa, and I. V. Slobodyaniuk, *Proc. of 3-rd Ukrainian Sci.-Tech. Conf. 'Spetsialne Pryladobuduvannya: Stan ta Perspektyvy'* [Special Instrument Making: State and Prospects] (December 4–5, 2018) (Kyiv: Checkmate: 2018), p. 164 (in Ukrainian).
  12. A. L. Yampolskiy, O. V. Makarenko, L. V. Poperenko, and V. O. Lysiuk, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, **21**: 412 (2018); <https://doi.org/10.15407/spqeo21.04.412>.
  13. G. Hass, *Physics of Thin Films: Advances in Research and Development*, (New York–London: Academic Press: 1963), Vol. 1.
  14. P. B. Johnson and R. W. Christy, *Phys. Rev. B*, **9**: 5056 (1974); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.9.5056>.
  15. D. L. Wood, K. Nassau, T. Y. Kometani, and D. L. Nash, *Appl. Opt.*, **29**: 604 (1990); <https://doi.org/10.1364/AO.29.000604>.
  16. J. W. Weber, V. E. Calado, and M. C. M. van de Sanden, *Appl. Phys. Lett.*, **97**: 091904 (2010); <https://doi.org/10.1063/1.3475393>.
  17. K. M. McPeak, S. V. Jayanti, S. J. P. Kress, S. Meyer, S. Iotti, A. Rossinelli, and D. J. Norris, *ACS Photonics*, **2**: 326 (2015); <https://doi.org/10.1021/ph5004237>.

PACS numbers: 61.72.jd, 68.55.J-, 73.50.Pz, 73.61.Ng, 78.55.-m, 81.15.Gh, 81.40.Tv

## Influence of the Obtaining Conditions on the Photoconductivity of Thin $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films

O. M. Bordun<sup>1</sup>, B. O. Bordun<sup>1</sup>, I. Yo. Kukharskyi<sup>1</sup>, I. I. Medvid<sup>1</sup>,  
I. S. Zvizlo<sup>1</sup>, and D. S. Leonov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Ivan Franko National University of Lviv,  
50, Drahomanov Str.,  
UA-79005 Lviv, Ukraine*

<sup>2</sup>*Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,  
13, Pokrovska Str.,  
UA-04070 Kyiv, Ukraine*

The photoconductivity of thin  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films obtained by radio-frequency (RF) ion-plasma sputtering, depending on the conditions of obtaining, is investigated. As established, the highest value of photoconductivity current is observed in freshly deposited films and decreases when films are reduced in a hydrogen atmosphere, at annealing in an argon atmosphere and especially in an oxygen atmosphere. The analysis of spectral shift of the photoconductivity maximum of the excitation spectrum via the heat treatment atmosphere is carried out.

Досліджено фотопровідність тонких плівок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, одержаних методом високочастотного йонно-плазмового розпорощення, залежно від умов одержання. Встановлено, що найбільша величина струму фотопровідності спостерігається у свіжонанесених плівках і зменшується при відновленні плівок в атмосфері водню, при відпалі в атмосфері аргону і особливо кисню. Проведено аналізу спектрального зміщення максимуму спектру збудження фотопровідності залежно від атмосфери термооброблення.

Исследована фотопроводимость тонких плёнок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных методом высокочастотного ионно-плазменного распыления, в зависимости от условий получения. Установлено, что наибольшая величина тока фотопроводимости наблюдается в свеженанесённых плёнках и уменьшается при восстановлении плёнок в атмосфере водорода, при отжиге в атмосфере аргона и особенно кислорода. Проведён анализ спектрального смещения максимума спектра возбуждения фотопроводимости в зависимости от атмосферы термообработки.

**Key words:** gallium oxide, thin films, photoconductivity.

**Ключові слова:** оксид галію, тонкі плівки, фотопровідність.

**Ключевые слова:** оксид галлия, тонкие плёнки, фотопроводимость.

*(Received 10 May, 2019)*

## 1. INTRODUCTION

Recent studies have revealed a number of interesting properties of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films obtained by various methods. On this basis, the films based on  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are widely used as thin-film materials for field-effect transistors (FET) [1], gas sensors [2], and electrodes, which are transparent in the UV region [3]. Depending on the method of obtaining and the dopant impurity, such films are used as photoluminophors [4, 5], cathodoluminophors and electroluminophors [6, 7]. In the general case, the optical and electrical properties of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films are determined by the methods of obtaining, the modes of deposition and subsequent technological techniques as well as the introduction of impurities, which can controllably change the properties of thin films. One among the important tasks for expanding application of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based phosphors is to improve the conductivity of these materials. Several methods are used to change the conductivity of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films, one of which is annealing in different atmospheres at high temperatures; it is discussed in this work. We studied thin films of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtained by radio-frequency (RF) ion-plasma sputtering, which is optimal for obtaining of homogeneous semiconductor and dielectric films.

## 2. EXPERIMENTAL

The thin  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films with thickness of 0.2–0.8  $\mu\text{m}$  were obtained by RF ion-plasma sputtering on the fused  $\nu$ -SiO<sub>2</sub> quartz substrates. After that, they were thermally treated in oxygen or argon atmosphere at 1000–1100°C and in hydrogen atmosphere at 600–650°C. X-ray diffraction studies have shown the presence of a polycrystalline structure, which differs depending on the method of thermal treatment of films. The characteristic diffraction patterns for  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films annealed in different atmospheres are given elsewhere [8]. At annealing in oxygen atmosphere, the predominant orientation of films is observed in the (400), (002), (111) and (512) planes. At annealing in argon atmosphere, the orientation in the (400), (002), (111) and (512) planes is also dominant, however, there is a relative decrease in the orientation in the (400) plane, the increase

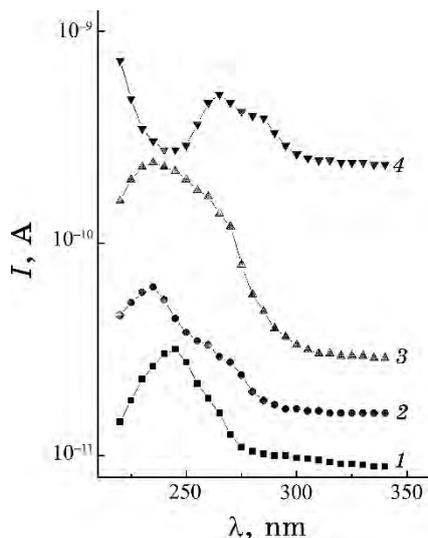
in the (111) plane, and the growth of orientations in the (113) plane. For films annealed in hydrogen atmosphere, a weakly developed structure of the diffraction spectrum is observed, in which reflections from the (400), (002) and (512) planes are also predominant. The reflexes, which do not correspond to  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, are not found on the diffraction patterns; thus, the presence of other phases was not detected.

The photoconductivity of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films with the change of the spectral composition of the exciting light with the support of a constant number of quanta falling on the film (isoquantum spectral sensitivity) was measured on an automated installation mounted on the base of SF-4A spectrophotometer. The normalization in the spectral region of 3.5–5.6 eV (350–220 nm) was carried out by yellow luminogen, the quantum yield of luminescence of which does not depend on the energy of the exciting photons. An electrical voltage of 10–100 V was applied to two point contacts with a diameter of 1 mm, which were spatially separated by 1 mm. When measuring the current flowing in thin  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films, the main requirement is the use of ohmic not rectifier contacts, which do not create additional barriers at the interface. Metals, whose work function is close to the electron affinity of the semiconductor, create the best ohmic contacts with semiconductors. We applied the silver paste with the work function of  $\cong$  4.3 eV. The electron affinity of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is of 4.0 eV [9]. This type of contact material forms a conductor with a linear current–voltage characteristic [10], and many publications have reported about its use in the study of diamond, garnet and other high-resistance oxygen-containing samples [11–15]. The application of contacts on the surface of film allows recording the sum of the surface and bulk photocurrents simultaneously.

The spectra of the luminescence excitation in the spectral region of 220–300 nm (5.6–4.1 eV) were recorded on a Horiba Fluoromax-4P spectrophotometer.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

The studies have shown that photoconductivity effect is observed in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films, regardless of the composition of the heat-treatment atmosphere. Figure 1 shows the characteristic photoconductivity spectra of the obtained films. The obtained spectra show that the smallest value of the photocurrent is observed in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films annealed in oxygen atmosphere, which contains the least amount of oxygen vacancies. The largest value of the photocurrent is characteristic of unannealed films with an incompletely shaped structure. As one can see in Fig. 1, two bands of photoconductivity are observed in the 220–270 nm spectral region and overlap each

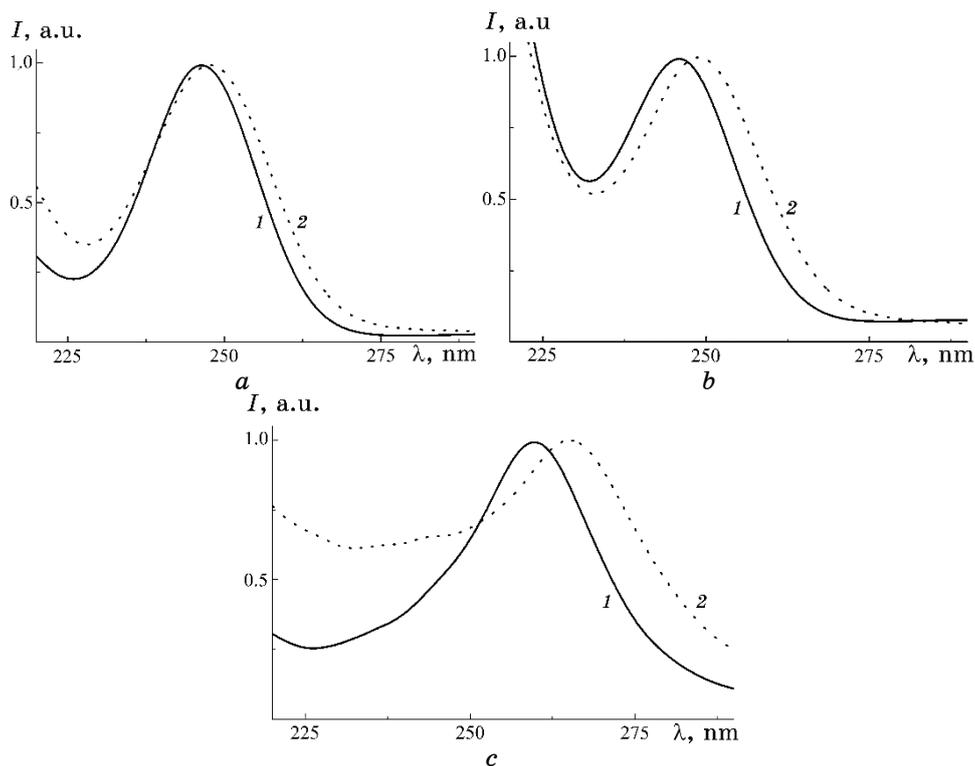


**Fig. 1.** Photoconductivity spectra of thin  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  films ( $T = 295$  K) after annealing in oxygen atmosphere (1), in argon atmosphere (2), and after reduction in hydrogen atmosphere pre-annealed in argon atmosphere (3) and unannealed thin films (4).

other in the photoconductivity spectra of annealed  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  films, regardless of the composition of the annealing atmosphere. The resulting spectrum forms the superposition of these bands.

It is well known that luminescence spectrum of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  shows two characteristic emission bands in the ultraviolet (UV) region with a maximum at 397 nm and in the blue region with a maximum at 449 nm [16–18]. This is also confirmed by our studies of the stationary and thermally stimulated luminescence of thin  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  films [19, 20].

The characteristic excitation spectra of the UV and blue bands of luminescence in thin  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  films measured at 295 K, at the temperature of the photoconductivity measurements, are shown in Fig. 2. As it can be seen from Fig. 2, regardless of the influence of thermal treatment of thin  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  films, the maximum of excitation band for the UV luminescence is located in the region of 245 nm, and for the blue emission, in the region of 250 nm. Considering the presence of spectral shift for the excitation maxima of these bands and the fact that they are excited almost in the same spectral region of 230–270 nm, it can be assumed that the bands of the UV and blue luminescences in  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  films, most likely, have a different nature. At the same time, the luminescence centres responsible for these bands interact strongly enough with each other. These centres, according to [19], are most likely associated with singly



**Fig. 2.** The excitation spectra of luminescence for the UV band of luminescence with a maximum at 397 nm (1) and the blue band of luminescence with a maximum at 449 nm (2) for the annealed thin  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  films in the oxygen atmosphere (a), the unannealed thin films (b) and ceramics (c);  $T = 295$  K.

charged associates of the vacancies of oxygen and gallium ( $V_{\text{O}}$ ,  $V_{\text{Ga}}$ ). Two photoexcitation bands are well correlated with two photoconductivity ones, which form the total photoconductivity spectrum. It should also be noted that the photoconductivity spectrum of unannealed  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  films correlates well with the photoexcitation spectra of the UV and blue luminescence bands of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ceramics (Fig. 2, c), which were used for thin  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  films' deposition.

Taking into account that the band gap of thin  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  films annealed, for example, in oxygen atmosphere is equal to 4.60 eV (270 nm) [21], the excitation of the luminescence and photoconductivity bands occurs in the region of the band-to-band transitions with the formation of free charge carriers in conduction band. This is the so-called own optical generation and, accordingly, intrinsic photoconductivity. According to the calculations of the electronic structure

of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  [22–24], such electronic transitions occur from the  $2p$ -states of O, which form the upper filled level of the valence band to the bottom of the conduction band formed by the hybridous  $2p$ -states of O and  $4s$ -states of Ga. The total energy required for such an electronic transition to a distance  $r_0$ , according to [25], is determined as

$$H\nu = \varepsilon_+ + \varepsilon_- - e^2/r_0 + \chi(\text{O}^{2-}) - I(\text{Ga}^{2+}) - \psi_{\text{pol}},$$

where  $\varepsilon_+$  and  $\varepsilon_-$  are the values of the electrostatic energies of the gallium and oxygen sublattice, respectively,  $\chi$ —the oxygen electron affinity,  $I$ —ionization potential of  $\text{Ga}^{2+}$ , and  $\psi_{\text{pol}}$  is the polarization energy of a dipole formed by charge transfer. According to this ratio, the most influence on change of the electronic-transition energy has  $\psi_{\text{pol}}$ , which, according to [25], can attain 1–2 eV. Taking into account that freshly deposited films are characterized by an incompletely formed structure and an increased number of oxygen vacancies, this can lead to a decrease in the value of electrostatic energy of the oxygen sublattice. In such deformed lattice, the average value of  $r_0$  decreases and, accordingly, the component  $e^2/r_0$  is increases, and the polarization energy of the dipole  $\psi_{\text{pol}}$  is increased too. All these factors lead to a decrease in the energy of transition of the released electrons from the top of the valence band to the bottom of the conduction band in unannealed films. This is revealed out in the spectral shift of the photoconductivity excitation band maximum from 245 nm (5.05 eV) for  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  films, which were annealed in oxygen atmosphere to 270 nm (4.60 eV) for unannealed of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  films.

Taking into account that, according to [21], the optical band gap  $E_g$  of thin  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  films increases from 4.60 eV (270 nm) for films annealed in oxygen atmosphere, up to 4.65 eV (267 nm) for films annealed in argon atmosphere and to 5.20 eV (240 nm) after the reduction of annealed films in hydrogen atmosphere, this most likely results in the spectral shift of the photoconductivity maximum of thin  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  films after annealing in argon atmosphere and reduction in hydrogen atmosphere in the region of 235 nm (5.27 eV).

#### 4. CONCLUSION

The carried out research show that the phenomenon of photoconductivity is observed in the  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  films obtained by RF ion-plasma sputtering, regardless of the composition of the thermal treatment atmosphere. The most photocurrent value is observed in freshly deposited films, and the lowest is observed in  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  films, which are annealed in oxygen atmosphere. A comparison of the pho-

toconductivity and the luminescence excitation spectra as well as the band gap shows that the photoconductivity in thin  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films is due to band–band transitions with the formation of free charge carriers in the conduction band. The spectral shift of the maximum of the photoconductivity excitation spectrum depending on the conditions of obtaining is analysed.

## REFERENCES

1. K. Matsuzaki, H. Yanagi, T. Kamiya, H. Hiramatsu, K. Nomura, M. Hirano, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, No. 9: 092106 (2006).
2. N. D. Cuong, Y. W. Park, and S. G. Yoon, *Sensors and Actuators B*, **140**, No. 1: 240 (2009).
3. M. Orita, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, No. 25: 4166 (2000).
4. J.-G. Zhao, Z.-X. Zhang, Z.-W. Ma, H.-G. Duan, X.-S. Guo, and E.-Q. Xie, *Chinese Phys. Lett.*, **25**, No. 10: 3787 (2008).
5. Y. Tokida and S. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, No. 10R: 101102 (2013).
6. P. Wellenius, A. Suresh, J. V. Foreman, H. O. Everitt, and J. F. Muth, *Mater. Sci. Eng. B*, **146**: 252 (2008).
7. T. Minami, T. Shirai, T. Nakatani, and T. Miyata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, No. 6A: L524 (2000).
8. O. M. Bordun, I. Yo. Kukharsky, B. O. Bordun, and V. B. Lushchanets, *J. Appl. Spectrosc.*, **81**, No. 5: 771 (2014).
9. S. J. Pearton, J. Yang, P. H. Cary IV, F. Ren, J. Kim, M. J. Tadjer, and M. A. Mastro, *Appl. Phys. Rev.*, **5**, No. 1: 011301 (2018).
10. I. B. Vendik, A. N. Ermolenko, V. V. Esipov, B. M. Pchelkin, and M. F. Sitnikova, *Zhurn. Tekhn. Fiz.*, **58**, No. 12: 2323 (1988) (in Russian).
11. W. Sinkler, L. D. Marks, D. D. Edwards, T. O. Mason, K. R. Poepelmeier, Z. Hu, and J. D. Jorgensen, *J. Solid State Chem.*, **136**, No. 1: 145 (1998).
12. V. I. Vasylytsiv, Ya. I. Rym, and Ya. M. Zakharko, *phys. status solidi (b)*, **195**, No. 2: 653 (1996).
13. V. V. Tokii, V. I. Timchenko, and V. A. Soroka, *Phys. of Sol. State*, **45**, No. 4: 600 (2003).
14. T. V. Blank and Yu. A. Gol'dberg, *Semiconductors*, **41**, No. 11: 1281 (2007).
15. O. M. Bordun, V. G. Bihday, and I. Yo. Kukharsky, *J. Appl. Spectrosc.*, **80**, No. 5: 721 (2013).
16. L. Binet and D. Gourier, *J. Phys. Chem. Solids*, **59**, No. 8: 1241 (1998).
17. K. Shimamura, E. G. Villora, T. Ujiie, and K. Aoki, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, No. 20: 201914 (1) (2008).
18. G. Guzman-Navarro, M. Herrera-Zaldivar, J. Valenzuela-Benavides, and D. Maestre, *J. Appl. Phys.*, **110**, No. 3: 034315 (2011).
19. O. M. Bordun, B. O. Bordun, I. Yo. Kukharsky, and I. I. Medvid, *J. Appl. Spectrosc.*, **84**, No. 1: 46 (2017).
20. O. M. Bordun, B. O. Bordun, I. I. Medvid, and I. Yo. Kukharsky, *Acta Physica Polonica*, **134**, No. 4: 910 (2018).
21. O. M. Bordun, I. Yo. Kukharsky, B. O. Bordun, and V. B. Lushchanets, *Phys. and Chem. of Sol. State*, **16**, No. 2: 302 (2015).

22. S. K. Sampath and J. F. Cordaro, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, No. 3: 649 (1998).
23. F. Litimein, D. Rached, R. Khenata, and H. Baltache, *J. Alloys Comp.*, **488**, No. 1: 148 (2009).
24. M. Michling and D. Schmeißer, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **34**: 012002 (2012).
25. H. H. Tippins, *Phys. Rev.*, **140**, No. 1A: A316 (1965).

PACS numbers: 71.55.Gs, 72.80.Ey, 73.20.Hb, 73.30.+y, 73.40.Gk, 73.40.Lq, 85.60.Bt

## Вплив наноструктуризації кремнію на електричні та фотоелектричні властивості діод Шоттки Ni/*n*-Si

М. М. Солован<sup>1</sup>, А. І. Мостовий<sup>1</sup>, В. В. Брус<sup>1,2</sup>, П. Д. Мар'ячук<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,  
вул. Коцюбинського, 2,  
58012 Чернівці, Україна

<sup>2</sup>Center for Polymers and Organic Solids,  
Department of Chemistry and Biochemistry,  
University of California at Santa Barbara,  
CA 93106 Santa Barbara, U.S.A.

В даній роботі представлено результати досліджень фізичних властивостей планарних і наноструктурованих діод Шоттки Ni/*n*-Si, виготовлених шляхом нанесення тонких плівок Ni на планарні та наноструктуровані підкладинки кремнію методом магнетронного розпорошення при постійній напрузі. Досліджено електричні та фотоелектричні властивості одержаних діод Шоттки Ni/*n*-Si і встановлено домінуючі механізми струмоперенесення при прямих і зворотніх зміщеннях. Встановлено, що для планарних діод Шоттки Ni/*n*-Si при прямих зміщеннях в області напруг  $3kT/e < V < 0,1$  В домінуючим механізмом є надбар'єрна емісія, а в області напруг  $V > 0,1$  В — тунельний механізм струмоперенесення; для наноструктурованих діод Шоттки Ni/*n*-Si для початкових прямих зміщень домінуючим є емісійно-рекомбінаційний механізм струмоперенесення, а для напруг  $V > 0,2$  В — тунельний механізм струмоперенесення. При зворотніх зміщеннях для планарних і наноструктурованих діод Шоттки Ni/*n*-Si домінуючим механізмом струмоперенесення є тунелювання. Запропоновано нову методу визначення активної площі наноструктурованих поверхнево-бар'єрних структур. Визначено значення опору з'єдненої області та бар'єрної ємності досліджуваних структур. Встановлено, що досліджувані діоди Шоттки Ni/*n*-Si можна успішно використовувати як фотодіоди у фотодіодному режимі роботи.

This paper presents the results of studies of the physical properties of the planar and nanostructured Schottky diodes Ni/*n*-Si fabricated by means of the thin nickel films' deposition by the magnetron sputtering onto the planar and nanostructured substrates of *n*-type Si. The electrical and photoelectric properties of the Schottky diodes Ni/*n*-Si are investigated, and the

dominating current-transport mechanisms are established: at forward bias, it is well described by the over-barrier emission in the voltage range  $3kT/e < V < 0.1$  V and the tunnel mechanism in the voltage range  $V > 0.1$  V; at reverse bias, there is the tunnel mechanism for the planar Schottky diodes Ni/n-Si; at forward bias, it is well described by the emission recombination in the region of initial forward displacements and the tunnelling mechanism in the region of voltages  $V > 0.2$  V; and at reverse bias, there is the tunnel mechanism for the nanostructured Schottky diodes Ni/n-Si. The obtained Schottky diodes Ni/n-Si possess sharply determined rectifying properties with height of the potential barrier  $\phi_0 = 0.27$  eV. A new method for determining the active area of nanostructured surface-barrier structures is proposed. The resistance value of the depleted area and the barrier capacity of the studied Schottky diodes are determined. As established, the studied Schottky diodes Ni/n-Si can be successfully used as photodiodes in photodiode operation.

В данной работе представлены результаты исследований физических свойств планарных и наноструктурированных диодов Шоттки Ni/n-Si, изготовленных путём нанесения тонких плёнок Ni на планарные и наноструктурированные подложки кремния методом магнетронного распыления при постоянном напряжении. Исследованы электрические и фотоэлектрические свойства полученных диодов Шоттки Ni/n-Si и установлены доминирующие механизмы токопереноса при прямых и обратных смещениях. Установлено, что для планарных диодов Шоттки Ni/n-Si при прямых смещениях в области напряжений  $3kT/e < V < 0,1$  В доминирующим механизмом является надбарьерная эмиссия, а в области напряжений  $V > 0,1$  В — туннельный механизм токопереноса; для наноструктурированных диодов Шоттки Ni/n-Si в области начальных прямых смещений доминирующим является эмиссионно-рекомбинационный механизм токопереноса, а в области напряжений  $V > 0,2$  В — туннельный механизм токопереноса. При обратных смещениях для планарных и наноструктурированных диодов Шоттки Ni/n-Si доминирующим механизмом токопереноса является туннелирование. Предложен новый метод определения активной площади наноструктурированных поверхностно-барьерных структур. Определено значение сопротивления обеднённой области и барьерной ёмкости исследуемых структур. Установлено, что исследуемые диоды Шоттки Ni/n-Si можно успешно использовать как фотодиоды в фотодиодном режиме работы.

**Ключові слова:** нікель, тонка плівка, кремній, наноструктури, діода Шоттки, механізми струмоперенесення.

**Key words:** nickel, thin film, silicon, nanostructures, Schottky diode, current transport mechanisms.

**Ключевые слова:** никель, тонкая плёнка, кремний, наноструктуры, диод Шоттки, механизмы токопереноса.

*(Отримано 12 березня 2019 р.; після доопрацювання — 18 березня 2019 р.)*

## 1. ВСТУП

Бар'єри Шотткі мають ряд якостей, незамінних для сучасної електроніки, де основними вимогами є ефективність і швидкість роботи [1, 2]. На відміну від електронно-діркових переходів, такі бар'єри оперують основними носіями заряду; тому діоди Шотткі мають мале падіння прямої напруги, малий час релаксації та високу швидкодію, що визначає перспективність їх для подальшого розвитку електроніки. Ще однією перевагою є порівняно проста технологія виготовлення діод Шотткі, тому що при їх виготовленні не потрібні надто високі температури, які необхідні для утворення  $p$ - $n$ -переходу [3, 4].

Також відомий спосіб виготовлення фотодіод на основі контакту Шотткі, де наносять тонкий напівпрозорий шар металу на напівпровідник. Основним недоліком таких фотодіод є відносно мале пропускання світла напівпрозорим шаром металу, і тому такі фотодіоди потрібно виготовляти більшої площі в порівнянні з гомо- та гетеропереходами.

Одним із шляхів зменшення розмірів фотодіод Шотткі є використання наноструктурованого базового матеріалу. Велика активна площа наноструктурованих діод Шотткі підвищує поглинання світла, а також ефективність розділення фотогенераованих носіїв заряду. В той же час, велике відношення площі до об'єму викликає зростання швидкості поверхневої рекомбінації, що є основним чинником обмеження ефективності фотоелектричних приладів. Тому виготовлення наноструктурованих діод Шотткі та дослідження їхніх бар'єрних параметрів, умов струмоперенесення та фотоелектричних параметрів залишається актуальною задачею для подальшого поліпшення ефективності новітніх наноструктурованих діод Шотткі.

Кремній є найпоширенішим напівпровідниковим матеріалом в електроніці. Завдяки великим запасам кремнію та досконалості відпрацьованих технологій його використовують для промислового виробництва фотодіод. Поверхні кремнію, модифіковані масивами нанодротів, мають низьке відбивання та велику активну площу, що уможлиблює успішне практичне застосування їх [5]. Найперспективнішою методою вироцування кремнійових нанодротів є хемічне цавлення при сприянні наночастинок срібла, оскільки це — проста і дешева метода для виготовлення масивів кремнійових нанодротів великої площі з контрольованими властивостями [6]. Тому дана метода використовувалася для виготовлення наноструктурованих підкладинок для виготовлення діод Шотткі.

Кремній утворює бар'єр Шотткі з багатьма металами. Але перспективнішим для виготовлення діод Шотткі є кремній  $n$ -типу

провідності, тому що рухливість електронів у кремнії є більшою за рухливість дірок у ньому, що приводить до зростання швидкодії діоди Шотткі. Для їх виготовлення вибирають метали з великою роботою виходу електронів, зокрема Au, Pt, Ni та ін.

В даній роботі виготовлено планарні та наноструктуровані діоди Шотткі Ni/n-Si, досліджено їхні електричні та фотоелектричні властивості, запропоновано нову методу визначення активної площі наноструктурованих поверхнево-бар'єрних структур.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для виготовлення діод Шотткі використовували монокристалічний кремній *n*-типу провідності товщиною у 330 мкм з питомим опором  $\rho = 5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  і концентрацією носіїв заряду  $n = 7,4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  при температурі 295 К. Глибина залягання рівня Фермі становить  $E_c - E_F = 0,27 \text{ еВ}$ .

Кремнійові підкладинки промивалися у бідистильованій воді й ацетоні в ультразвуковій ванні з подальшим щавленням у розчині сірчаної кислоти та 30% перекису водню ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) у співвідношенні 3:1 для видалення органічних забруднень. Після цього частина зразків використовувалася для створення діод Шотткі Ni/n-Si, а інша — для вирощування нанодротів.

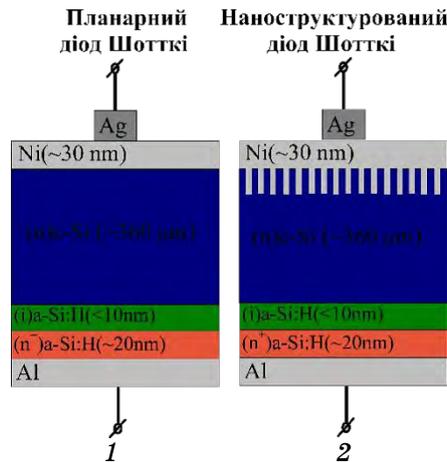
Після очистки кремнійові зразки занурювалися у водні розчини 0,02М  $\text{AgNO}_3$  і 5М плавикової кислоти (HF) у співвідношенні 1:1 на 5–10 секунд для того, щоб наночастинки срібла осіли на підкладинки. Наступним кроком було щавлення кремнійових підкладинок з наночастинками срібла в розчині 5М HF і 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  у співвідношенні 10:1 для створення нанодротів. Останній етап — це вищавлення наночастинок срібла з підкладинки за допомогою азотної кислоти.

Нанесення тонких плівок Ni на поверхні наноструктурованого та планарного монокристалічного кремнію (розмір  $5 \times 5 \times 0,33 \text{ мм}$ ) з орієнтацією (100) проводилося в універсальній вакуумній установці Leybold-Heгаeus L560 за допомогою магнетронного розпорощення мішені чистого Ni у атмосфері аргону при сталій напрузі.

Для того, щоб забезпечити однорідність плівок по товщині підкладинки розміщували над магнетроном з подальшим обертанням столика. Перед початком напорошення вакуумна камера відкачувалася до тиску  $5 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ .

В процесі напорошення тиск аргону в вакуумній камері становив 0,4 Па. Встановлена потужність магнетрона — 30 Вт. Процес напорошення тривав 5 хв. при температурі підкладинок  $\cong 430 \text{ К}$ .

Фронтальний точковий електричний контакт до тонкої плівки Ni формувався за допомогою струмопровідної пасти на основі срібла.



**Рис. 1.** Схематичне зображення виготовлених планарних (1) і наноструктурованих (2) діод Шотткі Ni/n-Si.<sup>1</sup>

Щоб уникнути рекомбінації на тильній стороні кремнію та забезпечити хороше збирання фотогенерованих носіїв заряду, ми використовували підкладинки, які вже мали тильний контакт з вбудованим внутрішнім полем. Він був виготовлений шляхом напорошення шару власного гідрогенізованого аморфного кремнію (*a*-Si:H) товщиною  $y \cong 10$  нм для пасивації поверхні підкладинки. Наступний шар сильнолегованого Фосфором гідрогенізованого аморфного кремнію  $n^+$  (*a*-Si:H) товщиною  $\cong 20$  нм для створення ізотипного переходу з висотою бар'єру  $\cong 0,1$  еВ на задній стороні Si, а останнім наносили шар Al методом термічного випаровування [7]. Схематичне зображення одержаних діод Шотткі показано на рис. 1.

Вимірювання ВАХ структур проводили на установці для дослідження вольт-амперних характеристик, побудованій на базі керування комп'ютером вольтметра, амперметра та джерела живлення. Програму для керування цими всіма блоками під час вимірювання ВАХ створено у програмному середовищі LabView. Вимірювання імпедансних характеристик досліджуваних діод Шотткі проводилися на вимірному пристрої LCR Meter BR2876.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

#### 3.1. Фотоелектричні властивості діод Шотткі Ni/n-Si

На рисунку 2 представлено темнові та світлові вольт-амперні характеристики планарних і наноструктурованих діод Шотткі Ni/n-Si.

Як видно з рис. 2, при освітленні зворотній струм  $I_{light}$  зростає в порівнянні з його величиною при затемненні  $I_{dark}$  внаслідок розділення фотогенерованих електрон-діркових пар.

Велике відношення фотоструму та темного зворотнього струму  $I_{light}/I_{dark}$  (рис. 3) показує, що досліджувані діоди Шоттки Ni/n-Si можна успішно використовувати як фотодіоди у фотодіодному режимі роботи.

Оцінити продуктивність фотоприймача кількісно можна через визначення чутливості ( $R$ ) і детективності ( $D^*$ ), які відображають чутливість фотоприймача до падного випромінення [8]:

$$R = \frac{I_{light} - I_{dark}}{P_{opt}}, \quad (1)$$

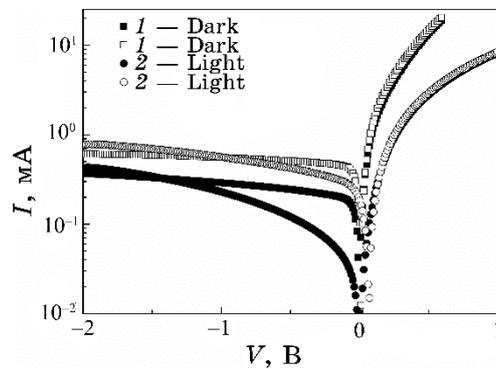


Рис. 2. Темнові та світлові ВАХ планарних (1) і наноструктурованих (2) діод Шоттки Ni/n-Si в напівлогаритмічному масштабі.<sup>2</sup>

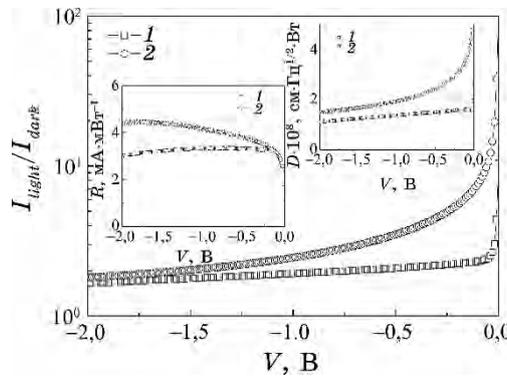


Рис. 3. Залежність відношення  $I_{light}/I_{dark}$  від напруги планарних (1) і наноструктурованих (2) діод Шоттки Ni/n-Si. На вставках наведено залежності чутливості ( $R$ ) та детективності ( $D^*$ ) від напруги для двох діод Шоттки.<sup>3</sup>

$$D^* = \sqrt{\frac{A}{2qI_{dark}}} R. \quad (2)$$

На вставках до рис. 3 наведено криві залежностей  $R = R(V_{rev})$  та  $D^* = D^*(V_{rev})$ , з яких видно, що чутливість ( $R$ ) при зміщеннях  $V_{rev} > 0,2$  В для зразка 1 виходить на насичення і практично не залежить від напруги, а для зразка 2 плавно збільшується при зростанні зворотнього зміщення, що зумовлено розширенням ОПЗ, внаслідок чого зростає ефективність розділення фотогенерованих електрон-діркових пар. Детективність ( $D^*$ ), яка описує нормовану потужність опромінення, необхідну для одержання сигналу від фотоприймача на рівні шуму, зменшується для двох структур, що зумовлено зростанням темнового зворотнього струму  $I_{dark}$ .

### 3.2. Електричні властивості планарних і наноструктурованих діод Шотткі Ni/n-Si

На рисунку 4 представлено вольт-амперні характеристики планарних і наноструктурованих діод Шотткі Ni/n-Si. Екстраполяцією лінійних ділянок ВАХ до перетину з віссю напруг визначено значення висоти потенціального бар'єру. У таблиці на вставці до рис. 4 наведено числові значення висоти потенціального бар'єру та послідовного опору для двох досліджуваних діод Шотткі.

Величину послідовного опору  $R_s$  та шунтувального опору  $R_{sh}$  діод Шотткі можна визначити із залежності їх диференційного опору  $R_{dif}$  від напруги (рис. 5).

З рисунка 5 видно, що криві  $R_{dif}(V)$  виходять на насичення при прямому зміщенні  $V > V_{bi}$ . Це свідчить про те, що спад напруги на

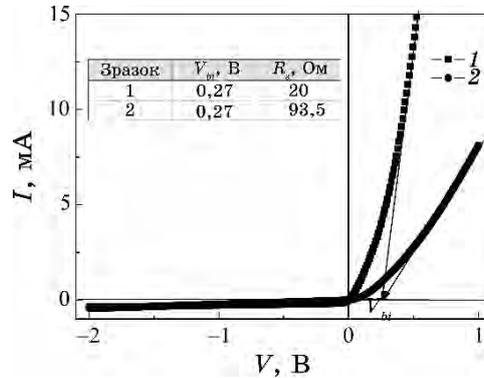


Рис. 4. Вольт-амперні характеристики планарних (1) і наноструктурованих (2) діод Шотткі Ni/n-Si.<sup>4</sup>

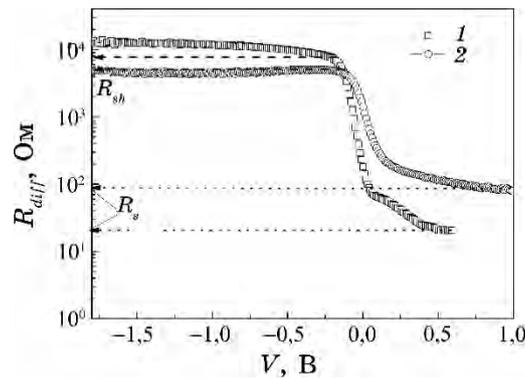


Рис. 5. Залежність диференційного опору планарних (1) і наноструктурованих (2) діод Шоттки Ni/n-Si від напруги.<sup>5</sup>

області просторового заряду стає постійним, тобто бар'єр діод Шоттки відкривається, і струм через діоди Шоттки обмежується тільки його послідовним опором. Значення послідовного опору ( $R_s$ ) може бути легко визначено шляхом екстраполяції області насичення до перетину з віссю опорів, а при відсутності зміщення визначаємо шунтувальний опір  $R_{sh}$ .

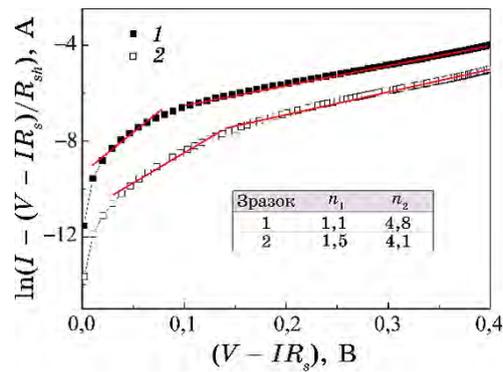
Також з рис. 5 видно, що створення наноструктурованої поверхні на підкладках n-Si приводить до істотного зростання послідовного опору діод Шоттки та зменшення його шунтувального опору. Зростання послідовного опору зумовлене окисненням наноструктурованої поверхні кремнію у процесі хемічного вищавлювання наночастинок срібла у азотній кислоті [9].

### 3.3. Механізми струмоперенесення

#### 3.3.1. Прямі зміщення

Аналіза прямих гілок ВАХ діод Шоттки Ni/n-Si, побудованих в напівлогаритмічному масштабі (рис. 6) з врахуванням впливу послідовного та шунтувального опорів, показала, що залежність  $\ln[I - (V - IR_s) / R_{sh}] = f(V - IR_s)$  складається з двох прямолінійних ділянок, а це свідчить про експоненційну залежність струму від напруги та наявність двох домінуючих механізмів переносу заряду в досліджуваному інтервалі напруг. Значення коефіцієнта неідеальності  $\Delta \ln[I - (V - IR_s) / R_{sh}] / \Delta(V - IR_s) = e / (nkT)$ , де  $n$  — коефіцієнт неідеальності, визначені для обох ділянок напруг, наведено в таблиці на вставці до рис. 6.

Невелике значення висоти потенціального бар'єру  $\phi_0 = 0,27$  еВ, як правило, приводить до протікання надбар'єрного струму. Зна-



**Рис. 6.** Прямі гілки ВАХ планарних (1) і наноструктурованих (2) діод Шоттки Ni/n-Si в напівлогаритмічному масштабі з врахуванням впливу послідовного та шунтувального опорів.<sup>6</sup>

чення показника неідеальності для планарної структури в області початкових прямих напруг близькі до одиниці, що є доказом домінування надбар'єрної емісії для досліджуваної структури при малих прямих зміщеннях, а в області напруг  $V > 0,1$  В невеликий нахил (велике значення показника неідеальності  $n > 2$ ) експериментальних залежностей  $\ln[I - (V - IR_s) / R_{sh}] = f(V - IR_s)$  є свідченням тунельної природи механізму струмоперенесення [10].

Для структури №2 в області початкових прямих зміщень залежність  $I(V)$  добре описується виразом для емісійно-рекомбінаційного механізму струмоперенесення з урахуванням впливу послідовного та шунтувального опорів (пряма рекомбінація носіїв заряду через енергетичні стани на роздільчій поверхні, яка визначається висотою потенціального бар'єру) [11]:

$$I = I_s \left[ \exp\left(\frac{(V - IR_s)q}{nkT}\right) - 1 \right] + \frac{V - IR_s}{R_{sh}}, \quad (3)$$

де  $I_s = B_0 \exp(\phi_0(T)/(nkT))$ ,  $B_0$  — коефіцієнт, який слабо залежить від температури.

Для випадку домінування емісійно-рекомбінаційного механізму вважають, що центри рекомбінації рівномірно розподілені за енергією та зосереджені у вузькій області біля роздільчої межі; наявність останніх зумовлено великою кількістю обірваних ковалентних зв'язків у кремнії внаслідок його наноструктуризації.

Прологаритмувавши вираз (3), одержуємо:

$$\ln\left(I - \frac{V - IR_s(T)}{R_{sh}}\right) = \ln(I_s) + \frac{q(V - IR_s(T))}{nkT}. \quad (4)$$

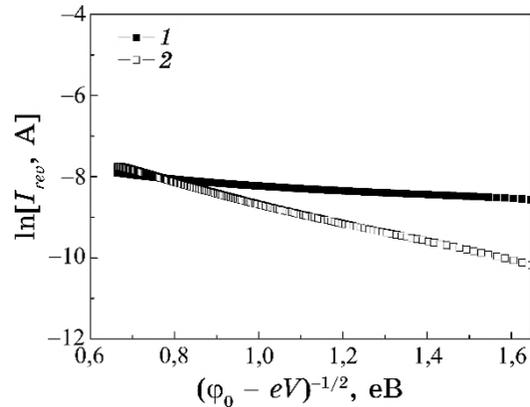


Рис. 7. Зворотні гілки ВАХ планарних (1) і наноструктурованих (2) діод Шоттки Ni/n-Si.<sup>7</sup>

Звідси видно, що залежності  $\ln[I - (V - IR_s) / R_{sh}] = f(V - IR_s)$  мають апроксимуватися прямими лініями з нахилом, що і спостерігається в дійсності (рис. 6).

В області напруг  $0,2 < V < 0,4$  В для наноструктури також спостерігається невеликий постійний нахил (велике значення показника неідеальності  $n > 2$ ) експериментальних залежностей  $\ln(I) = f(V)$ , що є свідченням тунельної природи механізму струмоперенесення [10].

### 3.3.2. Зворотні зміщення

У випадку різкого переходу вираз для тунельного струму при зворотньому зміщенні має вигляд [12]:

$$I_{rev} \approx a_0 \exp\left(\frac{b_0}{\sqrt{\phi_0(T) - eV}}\right), \quad (5)$$

де  $a_0$  і  $b_0$  — параметри, незалежні від напруги.

Таким чином, згідно з виразом (5), зображення зворотніх гілок ВАХ прямими лініями у координатах  $\ln(I_{rev}^t) = f((\phi_0 - eV)^{-1/2})$  (рис. 7) підтверджує домінування тунельного механізму струмоперенесення в області зворотніх зміщень, коли  $|V| > 3kT/e$ , для досліджуваних діод Шоттки.

### 3.4. Імпеданс-спектроскопія діод Шоттки Ni/n-Si

Дослідження ємнісних властивостей напівпровідникових струк-

тур з потенціалним бар'єром представляє значний інтерес і є ефективним інструментом для визначення електричних властивостей напівпровідникових приладів та їхніх компонентів.

Нижче визначено дійсне значення бар'єрної ємності діоди Шотткі Ni/n-Si на основі простої методи, основаної на аналізі спектральної залежності імпедансу досліджуваної структури  $Z(\omega)$ . Розглянемо одержані діоди Шотткі Ni/n-Si в рамках загальноприйнятої еквівалентної схеми (вставка до рис. 8).

Відомо, що імпеданс системи, зображеної на вставці до рис. 8, визначається виразом [13]:

$$Z = R_s + \frac{R_d}{1 + i\omega C_b R_d}, \quad (6)$$

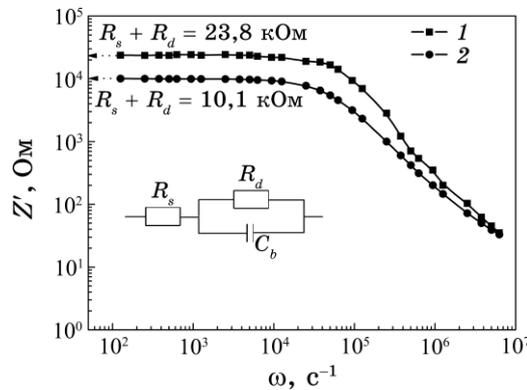
де  $\omega = 2\pi\nu$  — циклічна частота. Після перетворень вираз (6) набуває вигляду:

$$Z = R_s + \frac{R_d}{1 + \omega^2 C_b^2 R_d^2} - i \frac{\omega R_d^2 C_b}{1 + \omega^2 C_b^2 R_d^2} = Z' + iZ'', \quad (7)$$

де  $Z'$  і  $Z''$  — дійсна (активна) й уявна (реактивна) частина імпедансу відповідно:

$$Z' = R_s + \frac{R_d}{1 + \omega^2 C_b^2 R_d^2}, \quad (8)$$

$$Z'' = -\frac{\omega R_d^2 C_b}{1 + \omega^2 C_b^2 R_d^2}. \quad (9)$$



**Рис. 8.** Спектральна залежність дійсної частини виміряного імпедансу  $Z'$  для планарних (1) і наноструктурованих (2) діод Шотткі Ni/n-Si. На вставці — еквівалентна схема досліджуваних діод.<sup>8</sup>

Спочатку проаналізуємо вираз для спектрального розподілу дійсної частини виміряного імпедансу  $Z'$  (8). Оскільки бар'єрна ємність  $C_b$  набуває дуже маленького значення, то для області низьких частот змінного сигналу ( $\omega < 20 \text{ с}^{-1}$ ) можна записати, що  $(\omega C_b R_d)^2 \ll 1$ ; тому дійсна частина імпедансу переставляє залежати від частоти і визначається як  $Z' = R_s + R_d$  (рис. 8). Для випадку високої частоти збуджувального сигналу ( $\omega > 10^7 \text{ с}^{-1}$ ) можна записати, що  $(\omega C_b R_d)^2 \gg R_d$ ; тому крива спектральної залежності  $Z'$  має виходити на насичення ( $Z' = R_s$ ). Проте, як показано на рис. 8, криві не виходять на насичення, оскільки для виконання вищеописаної умови недостатньо частоти, яка обмежується технічними можливостями LCR-метра ( $f_{\max} = 1 \text{ МГц}$ ).

Перед аналізом спектрального розподілу уявної компоненти імпедансу  $Z''$  варто відмітити, що послідовний опір  $R_s$  не входить у вираз (9). Ця обставина, як буде показано нижче, дає можливість дуже просто визначити дійсне значення бар'єрної ємності напівпровідникової діоди без необхідності врахування впливу паразитного послідовного опору [14].

З виразу (9) видно, що спектральна залежність уявної компоненти виміряного імпедансу  $Z''$  є кривою з мінімумом (рис. 9). Для визначення частоти змінного сигналу  $\omega_{\min}$ , за якої уявна частина імпедансу набуває мінімального значення  $Z''_{\min}$ , візьмо похідну  $dZ''/d\omega$  (рис. 10):

$$\frac{dZ''}{d\omega} = \frac{\omega^2 C_b^3 R_d^4 - C_b R_d^2}{(1 + \omega^2 C_b^2 R_d^2)^2}. \quad (10)$$

З цього виразу видно, що  $dZ''/d\omega = 0$ , коли  $\omega^2 C_b^3 R_d^4 - C_b R_d^2 = 0$ . За цієї умови одержуємо вираз для циклічної частоти  $\omega_{\min}$ , при якій уявна складова імпедансу набуває мінімального значення:

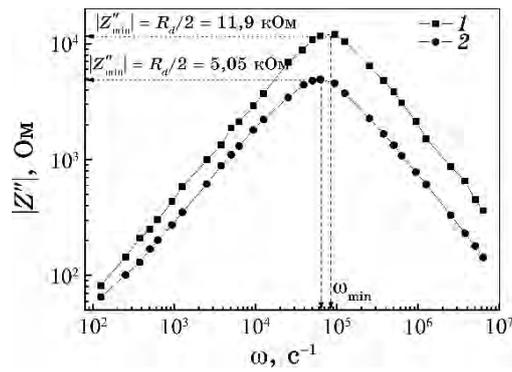
$$\omega_{\min} = \frac{1}{C_b R_d} = \frac{1}{\tau}, \quad (11)$$

де  $\tau = C_b R_d$  — характеристичний час.

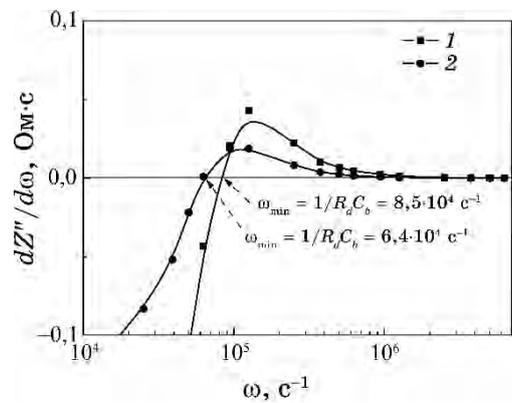
Підставивши  $\omega_{\min}$  у рівняння (9), враховуючи (11), бачимо, що модуль мінімального значення реактивної складової імпедансу  $|Z''_{\min}|$  дорівнює половині опору області просторового заряду  $R_d$ :

$$Z''_{\min} = -\frac{\omega_{\min} R_d^2 C_b}{1 + \omega_{\min}^2 C_b^2 R_d^2} = -\frac{R_d}{2}. \quad (12)$$

Підставивши визначене значення опору збідненої області  $R_d$  з спектрального розподілу уявної частини імпедансу  $Z''$  (рис. 9) у вираз (11), можна легко розрахувати дійсне значення бар'єрної ємності  $C_b$  (табл.):



**Рис. 9.** Спектральна залежність модуля уявної частини виміряного імпедансу  $|Z''|$  для планарних (1) і наноструктурованих (2) діод Шотткі Ni/n-Si.<sup>9</sup>



**Рис. 10.** Похідна від спектральної залежності уявної частини виміряного імпедансу  $dZ''/d\omega$  для планарних (1) і наноструктурованих (2) діод Шотткі Ni/n-Si.<sup>10</sup>

**ТАБЛИЦЯ.** Значення опору збідненої області та бар'єрної ємності для планарних (1) і наноструктурованих (2) діод Шотткі Ni/n-Si.<sup>11</sup>

	$R_d$ , кОм	$C_b$ , Ф
1) Планарна діода Шотткі Ni/n-Si	23,8	$4,94 \cdot 10^{-10}$
2) Наноструктурована діода Шотткі Ni/n-Si	10,1	$1,55 \cdot 10^{-9}$

$$C_b = \frac{1}{\omega_{\min} R_d} = \frac{1}{2\omega_{\min} |Z''_{\min}|}. \quad (13)$$

Відомо, що бар'єрна ємність діоди Шотткі визначається аналогічно до ємності плаского конденсатора:

$$C_b = \frac{\varepsilon_{\text{Si}}\varepsilon_0 A_b}{W}, \quad (14)$$

де  $\varepsilon_0$  — абсолютна діелектрична проникність вакууму,  $\varepsilon_{\text{Si}}$  — відносна діелектрична проникність кремнію,  $A_b$  — активна площа,  $W$  — ширина області просторового заряду.

З виразу (14) можна легко визначити ширину області просторового заряду досліджуваних діод Шотткі:

$$W = \frac{\varepsilon_{\text{Si}}\varepsilon_0 A_b}{C_b}. \quad (15)$$

З останньої таблиці видно, що ємність наноструктурованої діоди Шотткі Ni/*n*-Si на порядок більша від ємності планарної діоди Шотткі Ni/*n*-Si. Це зумовлено більшою активною площею переходу в наноструктурованому кремнії. Використовуючи визначену ширину області просторового заряду, яка складає  $3,24 \cdot 10^{-4}$  см, і значення бар'єрної ємності наноструктурованої діоди Шотткі Ni/*n*-Si, можна визначити активну площу переходу для наноструктурованої діоди Шотткі Ni/*n*-Si:

$$A_b = \frac{WC_b}{\varepsilon_{\text{Si}}\varepsilon_0}. \quad (16)$$

Варто відмітити, що визначена активна площа переходу для наноструктурованої діоди Шотткі Ni/*n*-Si ( $A'_b = 0,51 \text{ см}^2$ ) більше ніж втричі перевищує активну площу переходу планарної діоди Шотткі Ni/*n*-Si ( $A_b = 0,16 \text{ см}^2$ ).

#### 4. ВИСНОВКИ

Виготовлено планарні та наноструктуровані діоди Шотткі Ni/*n*-Si методом магнетронного розпорошення при постійній напрузі мішені чистого нікелю на підкладинки плаского та наноструктурованого кремнію. Наноструктуровані підкладинки кремнію одержували шляхом цавлення кремнійових підкладинок з наночастинками срібла в розчині 5M HF і 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

З вольт-амперних характеристик встановлено, що одержані діоди Шотткі Ni/*n*-Si мають яскраво виражені діодні характеристики з висотою потенціального бар'єру за кімнатної температури  $\phi_0 = 0,27 \text{ eV}$ .

Аналіза прямих гілок ВАХ одержаних діод Шотткі Ni/*n*-Si, побудованих в напівлогаритмічному масштабі, показала, що для

планарних діод Шотткі Ni/n-Si значення показника неідеальності ( $n$ ) в області напруг  $3kT/e < V < 0,1$  В близькі до одиниці, що є доказом домінування надбар'єрної емісії, а в області напруг  $V > 0,1$  В показник неідеальності дорівнює 4,8, що є свідченням тунельної природи механізму струмоперенесення. Для наноструктурованих діод Шотткі Ni/n-Si в області початкових прямих зміщень показник неідеальності дорівнює 1,5; тому, із врахуванням наявності центрів рекомбінації, які зумовлені великою кількістю обірваних ковалентних зв'язків у кремнії внаслідок його наноструктуризації, домінуючим є емісійно-рекомбінаційний механізм струмоперенесення. В області напруг  $V > 0,2$  В показник неідеальності набуває великого значення ( $n = 4,1$ ), що є свідченням тунельної природи механізму струмоперенесення.

При аналізі зворотніх гілок ВАХ досліджуваних структур встановлено, що для планарних і наноструктурованих діод Шотткі Ni/n-Si домінуючим механізмом струмоперенесення є тунелювання.

Аналізою спектральних залежностей дійсної ( $Z'$ ) й уявної ( $Z''$ ) частин вимірюваного імпедансу для планарних і наноструктурованих діод Шотткі Ni/n-Si було визначено значення опору збідненої області та бар'єрної ємності досліджуваних структур. Також було визначено активну площу переходу для наноструктурованої діоди Шотткі Ni/n-Si ( $A'_b = 0,51$  см<sup>2</sup>), яка більше ніж в три рази перевищує активну площу переходу планарної діоди Шотткі Ni/n-Si ( $A_b = 0,16$  см<sup>2</sup>).

Було встановлено, що досліджувані діоди Шотткі Ni/n-Si можна успішно використовувати як фотодіоди у фотодіодному режимі роботи.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. I. Q. Pashaev, *Semiconductors*, **46**: 1085 (2012); <https://doi.org/10.1134/S1063782612080155>.
2. E. Ozerden, Y. S. Ocak, A. Tombak, T. Kilicoglu, and A. Turut, *Thin Solid Films*, **597**: 14 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.11.013>.
3. I. Jyothi, V. Janardhanam, H. Hong, and Ch.-J. Choi, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **39**: 390 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.05.043>.
4. W. Filali, N. Sengouga, S. Oussalah, R. H. Mari, D. Jameel, N. A. Al Saqri, M. Aziz, D. Taylor, and M. Henini, *Superlattices and Microstructures*, **111**: 1010 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.07.059>.
5. X. Shen, B. Sun, D. Liu, and S.-T. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, No. 48: 19408 (2011); DOI: 10.1021/ja2071237.
6. M. M. Solovan, V. V. Brus, A. I. Mostovyi, P. D. Maryanchuk, I. G. Orletskyi, T. T. Kovaliuk, and S. L. Abashin, *Semiconductors*, **51**: 542 (2017); <https://doi.org/10.1134/S1063782617040200>.

7. M. M. Solovan, *J. Nano- Electron. Phys.*, **10**, No. 2: 02030 (2018); [https://doi.org/10.21272/jnep.10\(2\).02030](https://doi.org/10.21272/jnep.10(2).02030).
8. X. Zhang, D. Hu, Z. Tang, and D. Ma, *Applied Surface Science*, **357**: 1939 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.146>.
9. J. Oh, H.-Ch. Yuan, and H. M. Branz, *Nature Nanotechnology*, **7**: 743 (2012); <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.166>.
10. A. I. Mostovyi, V. V. Brus, and P. D. Maryanchuk, *Semiconductors*, **47**: 799 (2013); <https://doi.org/10.1134/S1063782613060171>.
11. B. L. Sharma and R. K. Purohit, *Semiconductor Heterojunctions* (Oxford–New York: Pergamon Press: 1974).
12. S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 3<sup>rd</sup> Ed. (Eds. S. M. Sze and K. Kwok) (New Jersey: Wiley: 2007), p. 815.
13. V. V. Brus, *Semicond. Sci. Technol.*, **27**: 035024 (2012); <https://doi.org/10.1088/0268-1242/27/3/035024>.
14. V. V. Brus, *Semiconductors*, **46**: 1012 (2012); <https://doi.org/10.1134/S1063782612080040>.

<sup>1</sup>*Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,  
2, Kotsiubynsky Str.,*

*UA-58012 Chernivtsi, Ukraine*

<sup>2</sup>*Center for Polymers and Organic Solids,  
Department of Chemistry and Biochemistry,  
University of California at Santa Barbara,  
CA 93106 Santa Barbara, U.S.A.*

<sup>1</sup> Fig. 1. Schematic representation of the planar (1) and nanostructured (2) Schottky diodes Ni/n-Si.

<sup>2</sup> Fig. 2. Dark and light  $I$ – $V$  characteristics of the planar (1) and nanostructured (2) Schottky diodes Ni/n-Si on the semi-logarithmic scale.

<sup>3</sup> Fig. 3. Dependence of the ratio  $I_{light}/I_{dark}$  on the voltage of the planar (1) and nanostructured (2) Schottky diodes Ni/n-Si. The inset shows the dependences of sensitivity ( $R$ ) and detectivity ( $D^*$ ) on voltage for two Schottky diodes.

<sup>4</sup> Fig. 4.  $I$ – $V$  characteristics of the planar (1) and nanostructured (2) Schottky diodes Ni/n-Si.

<sup>5</sup> Fig. 5. Dependence of the differential resistance of the planar (1) and nanostructured (2) Schottky diodes Ni/n-Si.

<sup>6</sup> Fig. 6. Forward  $I$ – $V$  characteristics of the planar (1) and nanostructured (2) Schottky diodes Ni/n-Si on the semi-logarithmic scale with accounting the effect of both series resistance and shunt resistance.

<sup>7</sup> Fig. 7. Reverse bias of the  $I$ – $V$  characteristics of the planar (1) and nanostructured (2) Schottky diodes Ni/n-Si.

<sup>8</sup> Fig. 8. Spectral dependence of the real part  $Z'$  of the measured impedance for the planar (1) and nanostructured (2) Schottky diodes Ni/n-Si. The inset shows the equivalent circuit of the Schottky diodes Ni/n-Si.

<sup>9</sup> Fig. 9. Spectral dependence of the module of the imaginary part  $|Z''|$  of the measured impedance for the planar (1) and nanostructured (2) Schottky diodes Ni/n-Si.

<sup>10</sup> Fig. 10. Derivative  $dZ''/d\omega$  of the spectral dependence of the imaginary part of the measured impedance for the planar (1) and nanostructured (2) Schottky diodes Ni/n-Si.

<sup>11</sup> TABLE. Values of depleted-region resistance and barrier capacitance for the planar (1) and nanostructured (2) Schottky diodes Ni/n-Si.

PACS numbers: 07.60.Fs, 78.20.Ci, 78.67.Rb, 81.05.Cy, 81.40.Tv, 81.70.Fy

## Особливості будови й оптичних властивостей приповерхневого шару поруватого кремнію

В. А. Одарич, Л. В. Поперенко, І. В. Юргелевич

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська, 64/13,  
01601 Київ, Україна*

Виконано міряння еліпсометричних параметрів світла, відбитого від поверхні зразка поруватого кремнію, витриманого на відкритому повітрі протягом понад два роки. Одержані залежності еліпсометричних параметрів від кута падіння світла якісно описано двошаровим моделюванням поверхневої плівки товщиною приблизно у 140 нм. Зовнішній шар плівки має менший показник заломлення (приблизно 1,33 у видимій області спектра), ніж внутрішній (1,6), прилеглий безпосередньо до поруватого кремнію. Приведенням плівки в контакт з ізопропіловим спиртом показано, що плівка має у своїй товщі порожні пори нанометрових розмірів, здатні заповнюватися рідиною. В процесі проникнення спирту у пори змінюються показники заломлення шарів і, відповідно, кардинально змінюються криві еліпсометричних параметрів. Зокрема, виявлено, що особливо чутливим до присутності рідини в плівці є параметер  $\text{tg}\psi$ , який дорівнює відношенню коефіцієнтів відбивання ортогональних складових вектора поляризації, пов'язаних з площиною падіння світла на зразок, і може сягати великих значень внаслідок проникнення ізопропілового спирту в плівку. Виходячи із результатів аналізу одержаних експериментальних фактів, можна сподіватися на створення ефективних поляризаційних сенсорів і лінійних поляризаторів, що використовують поруватий кремній.

Measurements of ellipsometric parameters of light reflected from the surface of the porous silicon sample, namely, the phase difference  $\Delta$  between the  $p$ - and  $s$ -components of the electric wave vector as well as an arctangent of the ratio of the reflection coefficients in the  $p$ - and  $s$ -planes of the sample,  $\psi$ , are performed. The measurements are made within the wide interval of the light incidence angles of 46–80° at the light wavelength of 632.8 nm. The sample of porous silicon in the form of a plate of about 1 mm thickness is obtained by electrochemical etching for 3 minutes at a current density of 10 mA/cm<sup>2</sup> of  $p$ -type monocrystalline silicon in an electrolyte HF + acetone in a ratio of volume fractions 2:1. The porous silicon plate is presented in

air during more than two years. On surface of the sample, the bright interference pattern in the form of several multicolour stripes is visually observed. To determine the parameters of the reflecting system, a package of automated programs operating with ellipsometric parameters  $\cos\Delta$  and  $\text{tg}\psi$  is used. The obtained angle dependences of ellipsometric parameters are qualitatively described by a two-layer model of a surface film with the thickness of about 140 nm. The outer layer of film has a lower refractive index (approximately 1.33) than the inner one (1.6) adjacent to the porous silicon. By bringing the film into contact with isopropyl alcohol, it is shown that the film along its thickness has some empty pores of nanometre sizes, which can be filled by a liquid. In the process of the alcohol penetrating to the pores, the refractive index of the layers changes and, accordingly, the ellipsometric curves change radically. As found, the  $\text{tg}\psi$  parameter is particularly sensitive to the presence of a liquid. This parameter is equal to the ratio of the reflection coefficients in the  $p$ - and  $s$ -planes of the sample and can reach large values due to the penetration of the alcohol into the film. Based on the experimental evidence obtained, it is proposed to create polarization sensors and linear polarizers, which use such-type porous silicon.

Виконані вимірювання еліпсометричних параметрів світла, отраженого від поверхності зразка пористого кремнію, збереженого на відкритому повітрі на протязі більше двох років. Отримані залежності еліпсометричних параметрів від кута падіння світла квалітативно описані двошаровою моделлю поверхнотної плівки товщиною приблизительно 140 нм. Зовнішній шар плівки має менший показатель преломлення (приблизительно 1,33 в видимій області спектра), ніж внутрішній (1,6), прилегаючий непосредственно к пористому кремнію. Приведенням плівки в контакт з ізопропиловим спиртом показано, що плівка в своїй товщі содержить пори нанометрових розмірів, котрі можуть заповнятися рідиною. В процесі проникнення спирта в пори змінюються показателі преломлення шарів і, відповідно, кардинально змінюються криві еліпсометричних параметрів. В частності виявлено, що особливо чутливим к присутствию рідини в плівці являється параметр  $\text{tg}\psi$ , котрий рівняється отношению коефіцієнтів отраження ортогональних составляющих вектора поляризації, зв'язаних з плоскістю падіння світла на зразок, і може достигать більших значень вследствие проникновения ізопропилового спирта в плівку. Исходя из результатов анализа полученных експериментальних фактів, можна надіятися на создание ефективних поляризаційних сенсорів і лінійних поляризаторів, використовующих пористий кремній.

**Ключові слова:** поруватий кремній, плівка, показник заломлення, еліпсометрія, лінійна поляризація.

**Key words:** porous silicon, film, refractive index, ellipsometry, linear polarization.

**Ключевые слова:** пористый кремний, плівка, показатель преломления, эллипсометрия, линейная поляризация.

(Отримано 22 березня 2019 р.)

## 1. ВСТУП

Поруватий кремній (ПК) є об'єктом, в об'ємі якого міститься величезна кількість наноструктурованих частинок, які формують стінки пор, сторонніх включень тощо. Така особливість морфології ПК, зокрема розвинута внутрішня поверхня пор, зумовлює його своєрідні властивості та практичне застосування.

На даний час встановлено, що в свіжоприготовлених зразках поруватого кремнію внаслідок перебування у повітрі руйнуються зв'язки Si–H, утворені внаслідок електрохімічних реакцій, і матеріал стінок пор перетворюється у природній оксид кремнію, сильно забруднений домішками із вкрапленнями недоокисненого кремнію у формі нанокристалів і мікрочастинок аморфного кремнію. Ці зміни відбуваються, перш за все, у приповерхневій області. В результаті на поверхні власне поруватого кремнію утворюється плівка, обидві межі якої в 1-му наближенні є плоскими і яка є практично прозорою у видимій області спектру [1, 2]. Підкладкою для цієї плівки слугує власне поруватий кремній, куди або не проник атмосферний кисень, або пори якого повністю забиті продуктами електрохімічних реакцій. Проте, дані про трансформацію будови приповерхневого шару ПК в залежності від часу перебування на повітрі відсутні.

Спектроеліпсометричні виміри [3–6] свідчать про складну, кількшарову будову ПК, але незрозуміло, якого об'єкту ці дані стосуються: приповерхневого шару ПК, чи нарощеної плівки.

Предметом даного дослідження є з'ясування оптичною методою особливостей будови приповерхневого шару та морфології плівки, утвореної взаємодією поруватого кремнію із повітрям. Зокрема, нами застосовано оброблення поверхні ізопропіловим спиртом, який може бути джерелом груп OH, здатних декорувати приповерхневу плівку.

## 2. ДЕТАЛІ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Дослідження було виконано на лазерному еліпсометрі ЛЭФ-3М-1 на довжині світлової хвилі у 632,8 нм. Об'єктом дослідження був зразок ПК у вигляді пластини товщиною біля 1 мм, одержаний електрохімічним щавленням протягом 3 хвилин при густині струму у 10 мА/см<sup>2</sup> монокристалічного кремнію *p*-типу в електродіті HF + ацетон у співвідношенні об'ємних долей 2:1. Зразок перебував на повітрі протягом кількох років після виготовлення.

На поверхні зразка візуально спостерігається яскрава інтерференційна картина у вигляді кількох різноколірних смуг.

Вимірювання виконували в умовах повітряної атмосфери як до оброблення півки ізопропіловим спиртом шляхом нанесення на поверхню півки та витримування на ній протягом 5 хвилин, так і після нього протягом 3 місяців. Вимірюваними величинами були еліпсометричні параметри світлової хвилі, відбитої від досліджуваної плоскої поверхні зразка: різниця фаз  $\Delta$  між  $p$ - та  $s$ -компонентами електричного вектора світлової хвилі, а також арктангенс відношення коефіцієнтів відбивання в  $p$ - та  $s$ -площинах зразка  $\psi$ . Для визначення таких параметрів відбивної системи як показники заломлення та товщини шарів застосовано пакет автоматизованих програм [7]. Програми оперують із еліпсометричними параметрами  $\cos\Delta$  і  $\text{tg}\psi$ . Міряння виконано в широкій області кутів падіння  $46\text{--}80^\circ$  з інтервалом у  $2^\circ$ .

### 3. ОДЕРЖАНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Одержані дані наведено на рис. 1, а результати розрахунків параметрів відбивної системи в одно- та двошаровому моделю півки представлено у таблиці.

В дослідженій області кутів падіння еліпсометрична функція має широкий максимум параметра  $\text{tg}\psi$ , а параметер  $\cos\Delta$  плавно

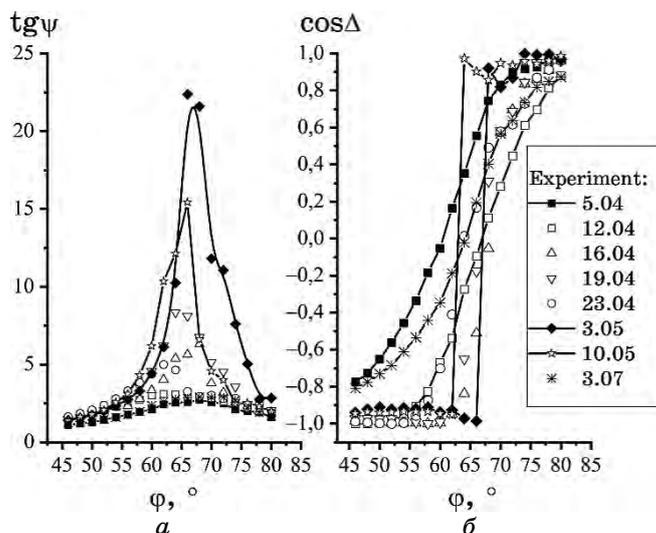


Рис. 1. Залежності еліпсометричних параметрів  $\cos\Delta$  (а) і  $\text{tg}\psi$  (б) півки поруватого кремнію від кута падіння  $\phi$  до оброблення спиртом (5.04) і після нього (наступні дати вимірів).<sup>1</sup>

**ТАБЛИЦЯ.** Показники заломлення  $n$  і товщини  $d$  верхнього та нижнього шарів, значення функціоналу  $\Phi$  та градієнту  $G$  в мінімумі, обчислені в одно- (перші рядки таблиці) та двошаровому (другі її рядки) моделях плівки.<sup>2</sup>

Дата	Зовнішній шар		Внутрішній шар		$\Phi_{\min}$	$G_{\min}$	$d_1 + d_2$ , нм
	$n_1$	$d_1$ , нм	$n_2$	$d_2$ , нм			
5.04	1,5775	132	—	—	0,0031	1,25	132
	1,337–1,338	17–21	1,589–1,593	116–120	0,00263–0,00265	0,440	137
12.04	1,481	127	—	—	0,0474	0,0571	127
	1,378–1,414	79–86	1,589–1,607	49–59	0,04180–0,04240	0,220	129–138
23.04	1,5203	123,5	—	—	0,0543	*	123,5
	1,369–1,464	71–99	1,641–1,851	35–67	0,04030–0,04060	*	136–137
3.07	1,5207	140,7	—	—	0,0303	7,60	141
	1,427–1,522	63–86	1,571–1,648	59–80	0,01690–0,01720	0,127	143–145

*Примітка:* \*Надто велике значення градієнту, не сприйняте програмою для оброблення результату.

змінюється від від'ємних значень ( $-1$ ) до додатніх ( $+1$ ), міняючи знак на протилежний при головному куті падіння, де, за його означенням,  $\Delta = 90^\circ$  і, відповідно,  $\cos\Delta = 0$ . Наявність лише одного максимуму функції  $\text{tg}\psi$  і плавна зміна функції  $\cos\Delta$  свідчать про те, що товщина плівки становить величину, яка не перевищує період зміни еліпсометричних параметрів із товщиною (приблизно 1–2 сотні нанометрів).

Із рисунку 1 видно, що в результаті взаємодії ізопропілового спирту та подальшого витримання плівки в умовах повітряної атмосфери (надалі будемо називати цей процес декоруванням плівки) кутові залежності еліпсометричних параметрів зазнають значних змін. Так, порівняно із вимірами від 5.04 (позначено за датою проведення експерименту), яких виконано до декорування спиртом, відразу після декорування (12.04) функція  $\text{tg}\psi$  змінилася мало, але функція  $\cos\Delta$  змістилася в область великих кутів падіння приблизно на  $7^\circ$ . В подальшому на кривій  $\text{tg}\psi$  поступово виростає потужний максимум, а функція  $\cos\Delta$  зазнає різкого стрибка від від'ємних значень до додатніх при кутах падіння, що приблизно відповідають максимуму. Приблизно через чотири тижні витримання на повітрі значення параметра  $\text{tg}\psi$  у максимумі відповідної кривої починає зменшуватись, а функція  $\cos\Delta$  зміщується в область менших кутів падіння, і через 3 місяці витримання в умовах повітряної атмосфери (виміри від 3.07) обидві криві майже «повертаються в стан», що передує декоруванню (5.04).

Безумовно, спостережені трансформації еліпсометричних кривих було викликано змінами структури та параметрів плівки, зокрема показника заломлення та його розподілу в товщі плівки,

які є наслідком проникнення рідини всередину плівки. Для з'ясування особливостей перебігу цього процесу необхідно було виконати обчислення параметрів відбивної системи, які б адекватно описували одержані експериментальні дані.

#### 4. ОБЧИСЛЕННЯ ОПТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ І ТОВЩИНИ ШАРІВ ПОВЕРХНЕВОЇ ПЛІВКИ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ

З метою пошуку найвірогіднішого пояснення одержаних даних застосовано одно- та двошаровий моделі відбивної системи. В одношаровому моделю визначуваними параметрами були показник заломлення  $n_1$  і товщина  $d_1$  плівки, а в двошаровому — показники заломлення  $n_1$ ,  $n_2$  та товщини  $d_1$ ,  $d_2$  верхнього (1), що контактує із навколишнім середовищем, і нижнього (2), прилеглого до власне об'ємної частини поруватого кремнію, шарів плівки.

При обчисленнях використано оптичні сталі підкладки та поруватого кремнію, знайдені для цього ж зразка в [2]:  $n_3 = 3,681$ ,  $k_3 = 0$ .

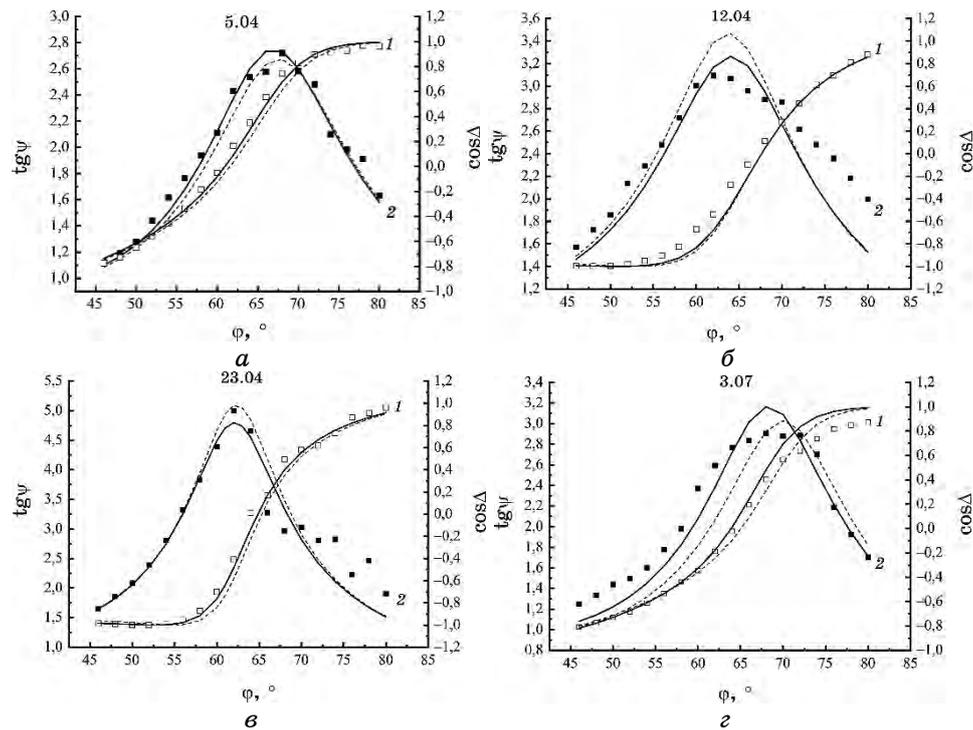
##### 4.1. Обчислення в одношаровій моделю

В процесі мірянь на кожному з кутів падіння одержано два еліпсометричних параметри, які уможливають в одношаровій моделю обчислити два невідомих параметри: показник заломлення та товщину плівки.

З'ясовано, що значення показника заломлення та товщини плівки, одержані з вимірів на різних кутах падіння, залежать від кута падіння, причому ці залежності мають неперервний характер, а не хаотичний, викликаний дією похибки експерименту. При цьому найбільші зміни показника заломлення та товщини плівки з кутом падіння спостерігаються в області великих кутів падіння, що перевищують  $70^\circ$ .

Природно, що такі залежності параметрів досліджуваної системи не мають спостерігатись, оскільки кут падіння є просто умовою експерименту. Ясно, що спостережені залежності обчислених параметрів плівки від умов експерименту зумовлені невідповідністю вибраного ідеального одношарового моделю, застосованого для обчислень, з тим, що притаманний відбивному поверхневому шару насправді.

В таблиці (перші рядки) наведено середні арифметичні значення показника заломлення та товщини для кожного із вимірів. За цими значеннями обчислено криві еліпсометричних параметрів і на рис. 2 представлено порівняння експериментальних даних із результатами розрахунків.



**Рис. 2.** Залежності еліпсометричних параметрів  $\cos\Delta$  (1) і  $\text{tg}\psi$  (2) від кута падіння  $\varphi$  до (виміри за датою 5.04) (а), відразу після (виміри за датою 12.04) (б) та в наступні тижні після контакту із спиртом (виміри за датами 23.04 (в) і 3.07 (г)). Символи — експериментальні результати, штрихові та суцільні криві обчислено за значеннями параметрів одношарової та двошарової систем побудови плівки поруватого кремнію, представленими в таблиці.<sup>3</sup>

Із рисунку 2 видно, що одношаровий модель лише наближено описує експериментальні криві. Так, положення максимуму залежності  $\text{tg}\psi(\varphi)$  та стрибка  $\cos\Delta$  на теоретичних кривих добре збігаються із відповідними особливостями в поведінці експериментальних кривих. Розходження спостерігається лише в абсолютних обчислених і вимірних значеннях еліпсометричних параметрів.

Можна очікувати, що в більш реалістичнішому моделюванні відбивної системи можна буде досягти кращого узгодження експериментальних результатів із теоретичними розрахунками. З цією метою нами було проведено обчислення параметрів плівки ПК за тими ж експериментальними даними, але вже в моделюванні двошарової плівки.

## 4.2. Обчислення в двошаровім моделю

Значення параметрів двошарового моделю плівки (показників заломлення  $n_1$ ,  $n_2$  та товщин  $d_1$ ,  $d_2$  першого, зовнішнього, та другого, внутрішнього, шарів плівки) знайдено методом найменших квадратів, в якій знаходять такі значення параметрів, за яких розкид вимірних еліпсометричних параметрів відносно теоретичної кривої буде мінімальний. Функцію, яка визначає розкид цих параметрів внаслідок похибки вимірювань (функціонал), обрано у вигляді

$$\Phi = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N \left\{ (\operatorname{tg}\psi_{i_E} - \operatorname{tg}\psi_{i_T})^2 + (\cos \Delta_{i_E} - \cos \Delta_{i_T})^2 \right\},$$

де  $N$  — кількість вимірів (в даному разі — кутів падіння), а індекси  $E$  і  $T$  стосуються, відповідно, експериментальних і теоретичних значень еліпсометричних параметрів.

Пошук мінімуму функціоналу в автоматизованій програмі виконується градієнтною методою. В таблиці представлено знайдені розв'язки для кожної дати вимірів в одно- (перші рядки цієї таблиці) та двошаровому (другі її рядки) моделях. При цьому наведено також мінімальне значення функціоналу і величину градієнту в мінімумі.

Величина функціоналу має фізичний зміст квадрата середнього квадратичного розкиду експериментальних величин відносно значень теоретичної кривої, а близькість градієнту до нуля може свідчити про досягнення мінімуму функціоналу.

Під час реалізації автоматизованої програми з'являється велика кількість розв'язків, знайдених для кожної пари кривих  $\operatorname{tg}\psi - \cos\Delta$ , зокрема, із близькими значеннями функціоналу в мінімумі. Назвемо ці розв'язки еквівалентними. В таблиці еквівалентні розв'язки представлено у вигляді розкиду значень параметрів шару (другі рядки цієї таблиці), в межах якого функціонал є практично однаковим. Так, наприклад, у вимірах до декорування (5.04) значення показника заломлення зовнішнього шару змінюються в межах 1,337–1,338, а у вимірах від 23.04, проведених майже через два тижні після його початку, розкид показника заломлення становить 1,369–1,464. Схожу поведінку спостережено для показника заломлення внутрішнього шару: найменший розкид 1,589–1,593 зафіксовано у вимірах до декорування, а найбільший 1,697–1,999 (або 1,641–1,851) — у вимірах, проведених майже через тиждень (16.04 і 23.04), коли ізопропіл вже повністю зосередився в товщі плівки.

З аналогічної причини в еквівалентних розв'язках спостерігається великий розкид значень товщин зовнішнього та внутрішнього шарів. Цей розкид збільшується від 4 нм перед декоруван-

ням до 28–32 нм через 3–4 тижні після його початку. При цьому зазначаємо, що в одному і тому ж еквівалентному розв'язку при різних співвідношеннях товщин першого та другого шарів сума їх (останній стовпчик таблиці) є практично однаковою та дорівнює товщині плівки, знайденої в одношаровому наближенні.

Величини розкидів значень параметрів плівки ПК, а саме,  $\sigma d_1 = 23\text{--}29$  нм,  $\sigma d_2 = 13\text{--}23$  нм,  $\delta n_1 = 0,02\text{--}0,1$ ,  $\delta n_2 = 0,04\text{--}0,2$ , можна прийняти за узагальнені похибки визначення параметрів досліджуваної системи, які включають як похибки вимірювання, так і похибки модельних розрахунків.

## 5. ОБГОВОРЕННЯ ОДЕРЖАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

Згадані вище експериментальні факти можна пояснити особливостями еліпсометричної функції досліджуваної плівки. Зокрема, як показано в [7], еліпсометрична функція прозорої плівки, нанесеної на прозору підкладку, при її товщинах, що дорівнюють чверті періоду, і при певному співвідношенні показників заломлення підкладки та плівки має особливі точки. В них на певному куті падіння функція  $\text{tg}\psi$  зазнає розриву (Френелів амплітудний коефіцієнт відбивання світла в  $s$ -поляризації  $r_s = 0$ ), прямуючи до нескінченності, а функція  $\cos\Delta$  на цьому ж куті падіння стрибкоподібно змінює знак.

Різного роду відхили реальної будови відбивної системи від заданого моделю її приводять до згладжування цих особливостей еліпсометричної функції. Для реальної системи поблизу точки розриву спостерігається більше або менше виражений максимум функції  $\text{tg}\psi$ , а для різниці фаз  $\cos\Delta$  переходить від від'ємних значень до додатних в достатньо вузькій області певних кутів падіння, що включає точку розриву.

Очевидно, загальна товщина досліджуваної плівки виявилася близькою до тієї, що відповідає такій особливій точці. В процесі проникнення спирту в товщу плівки ефективний показник заломлення плівки змінюється, відповідних змін зазнає й еліпсометрична функція, задана експериментальними значеннями параметрів  $\text{tg}\psi$  і  $\cos\Delta$ . Тоді параметри відбивної системи наближаються до тих, що характеризують особливу точку. В результаті параметер  $\text{tg}\psi$  значно зростає, як це видно на рис. 1 із поведінки кривих, виміряних протягом першого місяця декорування.

Із даних, представлених на рис. 1 і 2, можна зробити висновок, що якраз у вимірах 19.04, 23.04, 3.05 і 10.05 проявилось існування особливої точки: тут спостерігається різкий стрибок функції  $\cos\Delta$  та гігантське зростання значення параметра  $\text{tg}\psi$  у максимумі — від 2 перед декоруванням спиртом до 22.

В роботі [8] виявлено високу чутливість параметра  $\text{tg}\psi$  до прони-

кнення рідин у товщу поверхневої плівки, а також його значне зростання в максимумі, що створює можливість застосування ПК для розробки лінійного відбивального поляризатора або сенсора на його основі [9].

Згідно із даними таблиці, знайдені значення мінімізованого функціоналу в двошаровій моделю завжди менші, ніж в одношаровій. Тому двошаровий модель краще описує одержані експериментальні результати, ніж одношаровий. Між тим, як видно із рис. 2, еліпсометричні криві у двошаровій моделю лише якісно описують результати експерименту та повний збіг експериментальних результатів із кривими теоретичних розрахунків не спостерігається.

Цей факт, а також велика кількість розв'язків, які описують експериментальні криві, і, відповідно, великий розкид значень параметрів шарів, особливо їхніх товщин, означає, що досліджена плівка є неоднорідною і має неоднорідний по глибині плівки розподіл пор та адсорбованого ізопропілу. Тому систему можна в 1-му наближенні добре описати двошаровою структурою, де показник заломлення верхнього шару (який межує із атмосферою) менший, ніж нижнього (який межує із підкладкою).

Співвідношення товщин внутрішнього та зовнішнього шарів, яке змінюється з часом, в такому випадку у загальних рисах характеризує розподіл пор та ізопропілу по глибині. В той же час сума товщин залишається практично однаковою, що важливо в якості критерію вірогідності результату розрахунку, і є загалом незмінним атрибутом плівки.

Зразу після контакту плівки із спиртом показник заломлення приповерхневого шару відчутно збільшується, в той час як показник заломлення глибинних областей плівки слабо змінюється в межах одержаного розкиду товщин; це означає, що, принаймні, верхній шар має пусті пори, здатні заповнюватися спиртом.

Врешті можна стверджувати, що товщина цього зовнішнього шару, задекорованого спиртом, досягає 70–100 нм. Проте, частина загальної товщини плівки, а саме, внутрішній шар, залишається незадекорованою протягом, принаймні, першого місяця спостереження. Очевидно, це пов'язане із тим, що здебільшого пори внутрішньої області плівки заповнено продуктами окиснення або/та продуктами електрохімічних реакцій, що заважають адсорбції спирту.

## 6. ВИСНОВКИ

Досліджена плівка, що утворилася на поверхні пористого кремнію протягом його тривалого перебування у повітрі, містить у своєму складі порожні пори, які здатні адсорбувати рідини, а в

даному разі — ізопропіловий спирт. В процесі проникнення спирту у товщу плівки еліпсометричні параметри поляризації відбитої світлової хвилі змінюються: значно зростає параметер  $tg\psi$ , який дорівнює відношенню коефіцієнтів відбивання в  $p$ - і  $s$ -площинах. Це створює можливість конструювання рідинних сенсорів поляризаційного типу, а також відбивальних лінійних поляризаторів. З'ясовано, що багатокуткові еліпсометричні криві можна описати лише якісно двошаровим моделюванням плівки, в якому показник заломлення зовнішнього шару менший за показник заломлення внутрішнього. Очевидно, сформована плівкова система в приповерхневому шарі поруватого кремнію має неперервний розподіл матеріалу вздовж товщі плівки і, відповідно, має плавну зміну профілю показника заломлення в сторону його збільшення.

### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. V. A. Odarych, O. I. Dacenco, M. S. Boltovec, O. V. Rudenko, and V. O. Pasichnyj, *Proc. of SPIE*, **3359**: 59 (1998); <https://doi.org/10.1117/12.306190>.
2. V. A. Makara, V. A. Odarych, O. V. Vakulenko, and O. I. Dacenco, *Thin Solid Films*, **342**: 230 (1999); [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)01163-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01163-8).
3. А. С. Леньшин, *Письма в ЖТФ*, **37**, № 17: 1 (2011).
4. В. Г. Бару, *Письма в ЖТФ*, **20**, № 20: 62 (1994).
5. T. Lohner, D. J. Wentink, E. Varsonyi, and M. Fried, *Proc. of the 2<sup>nd</sup> Japan–Central Europe Joint Workshop ‘Modelling of Materials and Combustion’ (November 7–9, 1996)* (Budapest: Program Committee of the Workshop: 1997), p. 66.
6. M. Fried, T. Lohner, O. Polgar, P. Petric, E. Vazsonyi, I. Barsony, J. P. Piel, and J. L. Stehle, *Thin Solid Films*, **276**: 223 (1996); [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)08058-9](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)08058-9).
7. В. А. Одарич, *Прикладна фотометрична еліпсометрія* (Київ: Унів. вид-во ПУЛЬСАРИ: 2017).
8. V. Odarych and O. Rudenko, *Materials of XIV Intern. Conf. ‘Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems’ (May 20–25, 2013)* (Ivano-Frankivsk: ‘Vasyl Stefanyk’ Precarpathian National University: 2013), p. 321.
9. В. А. Одарич, Л. В. Поперенко, І. В. Юргелевич, *Збірник наук. праць третьої Української науково-теоретичної конференції «Спеціальне приладобудування: стан та перспективи» (4–5 грудня, 2018)* (Київ: Checkmate: 2018), с. 170.

### REFERENCES

1. V. A. Odarych, O. I. Dacenco, M. S. Boltovec, O. V. Rudenko, and

- V. O. Pasichnyj, *Proc. of SPIE*, **3359**: 59 (1998); <https://doi.org/10.1117/12.306190>.
2. V. A. Makara, V. A. Odarych, O. V. Vakulenko, and O. I. Dacenco, *Thin Solid Films*, **342**: 230 (1999); [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)01163-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01163-8).
  3. A. S. Len'shin, *Pis'ma v ZhTF*, **37**, No. 17: 1 (2011) (in Russian).
  4. V. G. Baru, *Pis'ma v ZhTF*, **20**, No. 20: 62 (1994) (in Russian).
  5. T. Lohner, D. J. Wentink, E. Varsonyi, and M. Fried, *Proc. of the 2<sup>nd</sup> Japan–Central Europe Joint Workshop ‘Modelling of Materials and Combustion’ (November 7–9, 1996)* (Budapest: Program Committee of the Workshop: 1997), p. 66.
  6. M. Fried, T. Lohner, O. Polgar, P. Petric, E. Vazsonyi, I. Barsony, J. P. Piel, and J. L. Stehle, *Thin Solid Films*, **276**: 223 (1996); [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)08058-9](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)08058-9).
  7. V. A. Odarych, *Prykladna Fotometrychna Elipsometriya* [Applied Photometric Ellipsometry] (Kyiv: Univ. Vyd-vo PULSARY: 2017) (in Ukrainian).
  8. V. Odarych and O. Rudenko, *Materials of XIV Intern. Conf. ‘Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems’ (May 20–25, 2013)* (Ivano-Frankivsk: ‘Vasyl Stefanyk’ Precarpathian National University: 2013), p. 321.
  9. V. A. Odarych, L. V. Poperenko, and I. V. Yurhelevych, *Proc. of 3<sup>rd</sup> Ukraine Scientific and Theoretical Conf. ‘Special Instrument Making: State and Perspectives’ (4–5 December, 2018)* (Kyiv: Checkmate: 2018), p. 170 (in Ukrainian).

---

*Taras Shevchenko National University of Kyiv,  
64/13, Volodymyrska Str.,  
UA-01601 Kyiv, Ukraine*

<sup>1</sup> **Fig. 1.** Dependences of the ellipsometric parameters  $\cos\Delta$  ( $a$ ) and  $\text{tg}\psi$  ( $b$ ) of the porous silicon film on the angle of incidence  $\varphi$  before treatment with alcohol (5.04) and after it (subsequent dates of measurements).

<sup>2</sup> **TABLE.** The refractive indices  $n$  and the thicknesses  $d$  of the upper and lower layers, the values of functional  $\Phi$  and gradient  $G$  at a minimum calculated within the one- (first lines of the table) or two-layer (second lines of the table) film models.

<sup>3</sup> **Fig. 2.** Dependences of the ellipsometric parameters  $\cos\Delta$  ( $1$ ) and  $\text{tg}\psi$  ( $2$ ) on the angle of incidence  $\varphi$  to (measurements by date 5.04) ( $a$ ), immediately after (measurements by date 12.04) ( $b$ ), and in the following weeks after contact with the alcohol (measurements by date 23.04 ( $e$ ) and 3.07 ( $z$ )). Marks are experimental results, dashed and continuous lines are calculated curves from the values of the parameters of the single-layer or double-layer systems of the porous-silicon film structure presented in Table.

PACS numbers: 41.20.Cv, 61.43.Gt, 72.20.Dp, 73.50.Bk, 73.63.-b, 85.30.Tv

## **Моделювання розподілу електростатичного потенціалу у поруватому кремнії**

**Л. С. Монастирський, І. Б. Оленич, Б. С. Соколовський**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Драгоманова, 50,  
79005 Львів, Україна*

Теоретично досліджено особливості ефекту поля у поруватому кремнії з циліндричною формою пор. Просторовий розподіл потенціалу одержано шляхом аналітичного розв'язання Пуассонового рівняння у лінійному наближенні. Координатні залежності електростатичного потенціалу проаналізовано для різних значень радіуса пор і віддалі між порами. На основі одержаних залежностей встановлено, що Дебайова екранівна довжина зменшується зі збільшенням кривини поверхні. Показано, що ефект поля у поруватому кремнії зумовлює зміну електропровідності поруватого шару. Найбільша за модулем відносна зміна провідності відповідає значній кривині поверхні та невеликій віддалі між порами.

In this study, the field-effect peculiarities in porous silicon with a cylindrical pore shape are theoretically studied. The spatial distribution of the potential is obtained by means of the analytical solution of the Poisson's equation within the linear approximation. The coordinate dependences of the electrostatic potential are analysed for different values of the pore radius and the distance between pores. As established, based on the obtained dependences, the Debye screening length depends not only on the physical parameters of the semiconductor but also on the surface curvature. So, a decrease in the pore radius leads to a decrease in the Debye screening length. In addition, an increase in the surface curvature causes a reduction in a surface potential. The carrier redistribution, which accompanies the field effect, gives rise to changing the electrical conductivity of the porous layer. The largest relative change in conductivity corresponds to a considerable surface curvature and a small distance between the pores. The obtained results can be used to improve the functional characteristics of gas-adsorption sensors based on the porous silicon.

Теоретически исследованы особенности эффекта поля в пористом кремнии с цилиндрической формой пор. Пространственное распределение потенциала получено путём аналитического решения уравнения Пуассона в линейном приближении. Координатные зависимости электростатического

потенциала проанализированы для различных значений радиуса пор и расстояния между порами. На основе полученных зависимостей установлено, что дебаевская длина экранирования уменьшается с увеличением кривизны поверхности. Показано, что эффект поля в пористом кремнии приводит к изменению электропроводности пористого слоя. Наибольшее по модулю относительное изменение проводимости соответствует значительной кривизне поверхности и небольшому расстоянию между порами.

**Ключові слова:** поруватий кремній, ефект поля, моделювання, електростатичний потенціал, електропровідність, Дебайова екранівна довжина.

**Key words:** porous silicon, field effect, modelling, electrostatic potential, electrical conductivity, Debye screening length.

**Ключевые слова:** пористый кремний, эффект поля, моделирование, электростатический потенциал, электропроводность, дебаевская длина экранирования.

*(Отримано 30 березня 2019 р.)*

## 1. ВСТУП

Поруватий кремній (ПК) привертає підвищену увагу дослідників завдяки низці корисних властивостей, яких зумовлено не лише квантово-розмірним ефектом, але й значною питомою поверхнею поруватого шару [1–3]. Завдяки розвиненій поверхні ПК і структури на його основі є надзвичайно перспективними саме в галузі сенсорної електроніки [4–7]. Спільною рисою більшості газових сенсорів на основі ПК є використання адсорбоелектричних ефектів. Адсорбція йонізованих атомів чи полярних молекул зумовлює зміну енергетичної структури електронних станів на поверхні пор внаслідок обміну електронами між адсорбованою частинкою та поверхнею кремнію у разі хемічної адсорбції або локалізації носіїв заряду в області фізично адсорбованої частинки. При цьому заряджені поверхневі стани спричиняють зміну електростатичного потенціалу в приповерхневій області напівпровідника. Як наслідок, відбувається перерозподіл носіїв заряду у ПК, утворення об'ємного заряду та зміна електричних параметрів поруватого шару [8–10].

Враховуючи значне відношення поверхні ПК до його об'єму, слід очікувати, що топологія поруватого шару з великою кривиною поверхні пор впливатиме на просторовий розподіл електростатичного потенціалу у ПК на відміну від традиційного ефекту поля для плоскої поверхні напівпровідника [11]. Незважаючи на успішні спроби практичних застосувань ПК у сенсорній електроніці, ефект поля у поруватих напівпровідниках ще детально не вивчено. У роботі [12] теоретично вивчено особливості ефекту поля у моделю ПК зі сфери-

чними порами, для якого можна легко одержати лінеаризований аналітичний розв'язок. Однак, результати дослідження методами електронної мікроскопії [2, 9] показують, що реальним наноструктурам ПК у більшій мірі відповідає модель з циліндричними порами. Тому мета нашої роботи полягала у вивченні особливостей просторового розподілу електростатичного потенціалу у ПК з циліндричною формою пор. У роботі теоретично досліджено вплив топології поруватого шару на електричні параметри матеріалу, що може сприяти поліпшенню функціональних характеристик газодсорбційних сенсорів на основі ПК.

## 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ ТА МЕТОДИКА МОДЕЛЮВАННЯ

Просторовий розподіл електричного потенціалу  $\phi$  у напівпровіднику можна знайти розв'язанням Пуассонового рівняння:

$$\Delta\phi = -\frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0}\rho(\mathbf{r}), \quad (1)$$

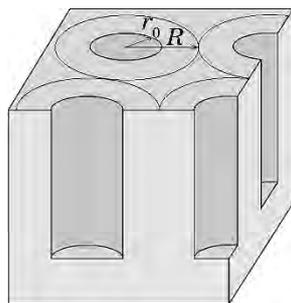
де  $\varepsilon$  — відносна діелектрична проникність матеріалу,  $\varepsilon_0$  — електрична постійна,  $\rho(\mathbf{r})$  — густина об'ємного заряду, який визначається зарядом йонізованих домішок і вільними носіями заряду. Для випадку невиродженої статистики вільних носіїв заряду

$$\rho(\mathbf{r}) = -e \left[ n_0 \exp\left(\frac{e\phi}{kT}\right) - p_0 \exp\left(-\frac{e\phi}{kT}\right) + N_A - N_D \right], \quad (2)$$

де  $n_0, p_0$  — концентрації вільних електронів і дірок за умови відсутності поверхневого заряду,  $N_A, N_D$  — концентрації йонізованих акцепторів і донорів. У рівняннях (1) і (2) потенціальна енергія  $e\phi$  відраховується від рівня Фермі в об'ємі напівпровідника, де відсутній ефект поля.

Для знаходження розподілу електростатичного потенціалу у ПК доцільно розглянути модель поруватого шару у вигляді періодично розміщених циліндричних пор радіусом  $r_0$ , віддалей між центрами яких становить  $2R$ , як то показано на рис. 1. Припустивши, що розподіл поверхневого заряду  $\sigma$  є рівномірним по всій глибині пор, яка для ПК значно більша від їхнього радіуса, розглядувана задача набуває циліндричної симетрії, тобто  $\phi(\mathbf{r}) = \phi(r)$  у  $2D$ -просторі. Очевидно, похибка такої формалізації задачі буде тим меншою, чим більша віддалей між порами ( $2R$ ). Рівняння (1) у випадку циліндричної симетрії можна записати у вигляді

$$\frac{d^2\phi}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\phi}{dr} = \frac{e}{\varepsilon\varepsilon_0} \left[ n_0 \exp\left(\frac{e\phi}{kT}\right) - p_0 \exp\left(-\frac{e\phi}{kT}\right) + N_A - N_D \right]. \quad (3)$$

Рис. 1. Модель шару поруватого кремнію.<sup>1</sup>

Рівняння (3) необхідно доповнити двома межовими умовами. Перша з них випливає з умови симетрії (посередині між порами потенціал має сягати екстремуму), а друга задає нормальну складову напруженості електричного поля на поверхні пори радіусом  $r_0$ :

$$\left. \frac{d\phi}{dr} \right|_{r=R} = 0, \quad (4)$$

$$\left. \frac{d\phi}{dr} \right|_{r=r_0} = -\frac{\sigma}{\varepsilon\varepsilon_0}. \quad (5)$$

Для одержання аналітичного розв'язку нелінійного рівняння (3) необхідно провести лінеаризацію його правої частини, що відповідає наближенню незначного викривлення зон:  $e\phi \ll kT$ . Розвинувши експоненту в ряд, одержимо рівняння:

$$\frac{d^2\phi}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\phi}{dr} = \frac{(n_0 + p_0)e^2}{\varepsilon\varepsilon_0 kT} \phi, \quad (6)$$

в якому враховано умову електронейтральності в об'ємі напівпровідника (без впливу ефекту поля) за повної йонізації домішок:

$$n_0 - N_D - p_0 + N_A = 0. \quad (7)$$

Застосувавши у задачі безрозмірні величини

$$\bar{\phi} = \frac{e\phi}{kT}, \quad \bar{r} = \frac{r}{L_D}, \quad \bar{r}_0 = \frac{r_0}{L_D}, \quad \bar{R} = \frac{R}{L_D}, \quad \bar{\sigma} = \frac{\sigma}{(n_0 + p_0)eL_D}, \quad (8)$$

де одиницею довжини є Дебайова екранівна довжина

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 kT}{(n_0 + p_0)e^2}}, \quad (9)$$

одержимо крайову задачу для рівняння Пуассона в циліндричних координатах:

$$\frac{d^2\bar{\phi}}{d\bar{r}^2} + \frac{1}{\bar{r}} \frac{d\bar{\phi}}{d\bar{r}} = \bar{\phi}, \quad (10)$$

$$\left. \frac{d\bar{\phi}}{d\bar{r}} \right|_{\bar{r}=\bar{R}} = 0, \quad (11)$$

$$\left. \frac{d\bar{\phi}}{d\bar{r}} \right|_{\bar{r}=\bar{r}_0} = -\bar{\sigma}. \quad (12)$$

Рівняння (10) є модифікованим Бесселевим рівнянням уявного аргументу нульового порядку. Загальний розв'язок такого рівняння можна записати у вигляді лінійної комбінації модифікованих Бесселевих функцій нульового порядку:

$$\bar{\phi}(\bar{r}) = C_1 I_0(\bar{r}) + C_2 K_0(\bar{r}), \quad (13)$$

де  $C_1, C_2$  — деякі дійсні коефіцієнти. Загалом Інфельдова функція  $\nu$ -го порядку має вигляд

$$I_\nu(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^{2k+\nu}}{\Gamma(k+1)\Gamma(k+\nu+1)}, \quad (14)$$

де  $\Gamma$  — гама-функція. Макдональдову функцію  $K_\nu(x)$  можна виразити через  $I_\nu(x)$  та  $I_{-\nu}(x)$ :

$$K_\nu(x) = \frac{\pi}{2 \sin(\pi\nu)} [I_{-\nu}(x) - I_\nu(x)] \quad (\nu \neq n) \quad (15)$$

або

$$K_n(x) = \frac{(-1)^n}{2} \left[ \left( \frac{\partial I_{-n}(x)}{\partial \nu} \right)_{\nu=n} - \left( \frac{\partial I_n(x)}{\partial \nu} \right)_{\nu=n} \right], \quad (16)$$

коли  $n$  — ціле число. Коефіцієнти  $C_1, C_2$  можна знайти з крайових умов (11) і (12):

$$C_1 = -\frac{\bar{\sigma} K_1(\bar{R})}{I_1(\bar{r}_0) K_1(\bar{R}) - I_1(\bar{R}) K_1(\bar{r}_0)}, \quad (17)$$

$$C_2 = -\frac{\bar{\sigma} I_1(\bar{R})}{I_1(\bar{r}_0) K_1(\bar{R}) - I_1(\bar{R}) K_1(\bar{r}_0)}. \quad (18)$$

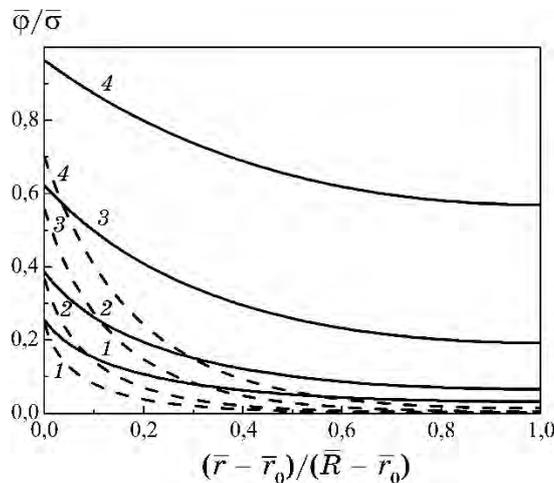
Тоді розв'язок рівняння (10) набуде вигляду:

$$\bar{\phi}(\bar{r}) = - \frac{\bar{\sigma} I_1(\bar{R}) K_1(\bar{R})}{I_1(\bar{r}_0) K_1(\bar{R}) - I_1(\bar{R}) K_1(\bar{r}_0)} \left[ \frac{I_0(\bar{r})}{I_1(\bar{R})} + \frac{K_0(\bar{r})}{K_1(\bar{R})} \right]. \quad (19)$$

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Моделювання ефекту поля здійснювалося у структурах мезопороватого кремнію, міжпорова віддаль у якому перевищує характерні для квантового обмеження розміри, для випадку незначного вигину зон, що відповідає невеликій концентрації адсорбованих частинок. Загалом величина зумовленого адсорбцією поверхневого заряду може змінюватись у широкому діапазоні, набуваючи для мономолекулярної Ленгмюрової адсорбції максимальної густини  $\sigma_{\max}$ , що відповідає максимальній густині поверхневих станів донорних або акцепторних типів, яка для ПК становить близько  $10^{12} \text{ см}^{-2}$ .

Просторовий розподіл електростатичного потенціалу  $\bar{\phi}(\bar{r})$  для різних співвідношень між  $R$  і  $\bar{r}_0$  показано на рис. 2. Аналіза одержаних результатів дає змогу зробити висновок, що зменшення радіуса пор  $\bar{r}_0$  супроводжується монотонним зменшенням електростатичного потенціалу у напівпровіднику. Крім того, у випадку, коли міжпорова віддаль у ПК порівнянна з Дебайовою екранівною довжиною, тобто  $\bar{R} - \bar{r}_0 \approx 1$ , відхил концентрації носіїв заряду від їх рівноважних значень відбувається у всьому об'ємі напівпровідника. Це свідчить про те, що під впливом адсорбції йонізованих атомів чи полярних молекул відбувається зміна електричних параметрів



**Рис. 2.** Координатні залежності електростатичного потенціалу для різних радіусів пор при  $\bar{R} = 2$  (суцільні лінії) та  $\bar{R} = 5$  (пунктирні лінії):  $\bar{r}_0 = 0,1$  (1),  $\bar{r}_0 = 0,2$  (2),  $\bar{r}_0 = 0,5$  (3),  $\bar{r}_0 = 1$  (4).<sup>2</sup>

всього поруватого шару, що спрощує реєстрацію електричного відгуку газових сенсорів на основі ПК.

У випадку  $\bar{R} \gg 1$ ,  $\bar{r}_0$  можна знехтувати електростатичною взаємодією заряду на поверхні сусідніх пор. Тоді, враховуючи асимптотичний вигляд модифікованих Бесселевих функцій

$$I_\nu(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi x}} \exp(x) \left\{ 1 + O\left(\frac{1}{x}\right) \right\}, \quad (20)$$

$$K_\nu(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} \exp(-x) \left\{ 1 + O\left(\frac{1}{x}\right) \right\}, \quad (21)$$

просторовий розподіл електростатичного потенціалу можна наближено описати залежністю

$$\bar{\phi}(\bar{r}) \approx \bar{\sigma} \frac{K_0(\bar{r})}{K_1(\bar{r}_0)}. \quad (22)$$

Використовуючи формулу (22) й асимптотичний вигляд Макдональдової функції (21), одержимо вираз для Дебайової екранівної довжини  $L_D^*$  у поруватому напівпровіднику з циліндричними порами:

$$L_D^* \approx L_D \left( 1 + \frac{L_D}{2r_0} \right)^{-1}. \quad (23)$$

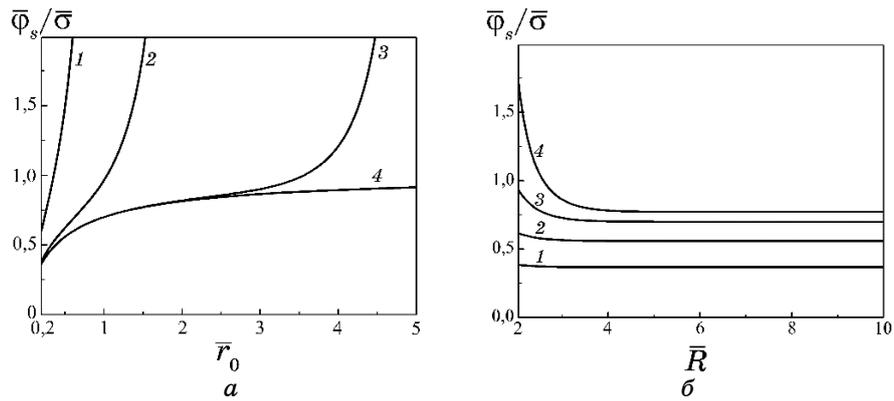
З (23) слідує, що при від'ємній кривині поверхні (центр кривини знаходиться за межами напівпровідника) Дебайова екранівна довжина є меншою, ніж в матеріалі з пласкою поверхнею, причому

$$L_D^* \approx L_D \left( 1 - \frac{L_D}{2r_0} \right) \text{ при } L_D \ll r_0, \quad (24)$$

$$L_D^* \approx 2r_0 \text{ при } L_D \gg r_0. \quad (25)$$

Можна показати, що у випадку додатньої кривини поверхні (наприклад, у напівпровідникових нанодротинках) Дебайова екранівна довжина збільшуватиметься зі зменшенням радіуса нанодротинки. Зазначимо, що для циліндричної симетрії кривина поверхні у меншій мірі впливає на значення Дебайової екранівної довжини у ПК порівняно зі сферичною формою пор [12].

Дослідження виявили, що від топології поруватого шару залежить також і величина поверхневого потенціалу  $\bar{\phi}_s = \bar{\phi}(\bar{r}_0)$ . Залежності електростатичного потенціалу на поверхні пори від  $\bar{r}_0$  і  $\bar{R}$  зображено на рис. 3. На основі аналізу одержаних залежностей можна зробити висновок, що поверхневий потенціал  $\bar{\phi}_s$  стрімко зростає



**Рис. 3.** Залежності поверхневого електростатичного потенціалу від радіуса пор (а)  $\bar{R} = 1$  (1),  $\bar{R} = 2$  (2),  $\bar{R} = 5$  (3),  $\bar{R} = 10$  (4) і віддалі між порами (б)  $\bar{r}_0 = 0,2$  (1),  $\bar{r}_0 = 0,5$  (2),  $\bar{r}_0 = 1$  (3),  $\bar{r}_0 = 1,5$  (4).<sup>3</sup>

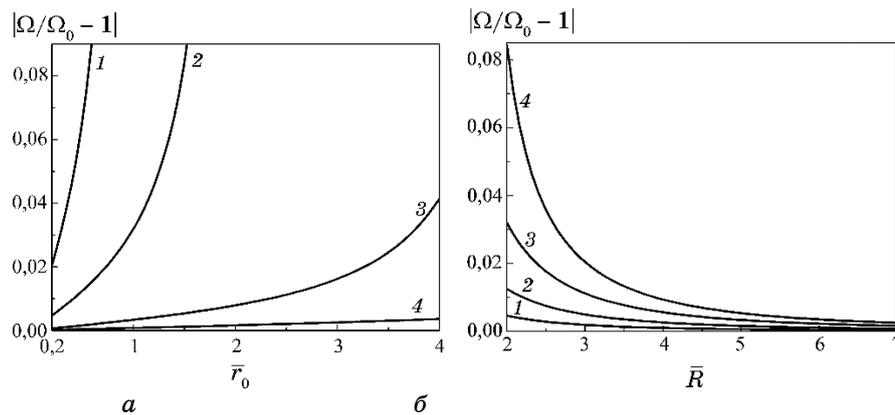
зі збільшенням радіуса пори у випадку, коли міжпорова віддаль є порівнянною з Дебайовою екранівною довжиною  $L_D$  (див. рис. 3, а). Для великих значень  $\bar{R}$ , коли відсутня електростатична взаємодія між сусідніми порами, поверхневий потенціал виходить на насичення з ростом радіуса пор  $\bar{r}_0$  і практично не залежить від міжпорової віддалі (рис. 3, б).

Значний інтерес з практичної точки зору викликає дослідження впливу геометричних параметрів поруватого шару на зміну електропровідності ПК, індуковану поверхневим зарядом. Проникнення електричного поля поверхневого заряду вглиб напівпровідника спричиняє зміну локальної концентрації вільних носіїв заряду і, як наслідок, зміну ефективної електропровідності поруватого шару. Відносну зміну електропровідності ПК для випадку електронного типу провідності в лінійному за потенціалом наближенні можна обчислити за формулою

$$\frac{\Omega - \Omega_0}{\Omega_0} = \frac{2\pi \int_{\bar{r}_0}^{\bar{R}} (\bar{\phi}(\bar{r}) + 1) \bar{r} d\bar{r} + (\bar{\phi}(\bar{R}) + 1)(4\bar{R}^2 - \pi\bar{R}^2)}{4\bar{R}^2 - \pi\bar{r}_0^2}, \quad (26)$$

яка відповідає припущенню, що у частинах паралелепіпеда з квадратною основою  $2\bar{R} \times 2\bar{R}$ , які знаходяться за межами циліндра радіусом  $\bar{R}$ , безрозмірна концентрація вільних носіїв заряду становить  $\bar{\phi}(\bar{R}) + 1$ .

Результати чисельних розрахунків для випадку  $|\bar{\sigma}| = 0,05$  показано на рис. 4. Аналіза одержаних результатів вказує на монотонне збільшення електропровідності зі збільшенням радіуса пор  $\bar{r}_0$  при фіксованому  $\bar{R}$ , причому найбільша за модулем відносна зміна провідності



**Рис. 4.** Залежності відносної зміни електропровідності від радіуса пор (*a*)  $\bar{R} = 1$  (1),  $\bar{R} = 2$  (2),  $\bar{R} = 5$  (3),  $\bar{R} = 10$  (4) і віддалі між порами (*б*)  $\bar{r}_0 = 0,2$  (1),  $\bar{r}_0 = 0,5$  (2),  $\bar{r}_0 = 1$  (3),  $\bar{r}_0 = 1,5$  (4) при  $|\bar{\sigma}| = 0,05$ .<sup>4</sup>

відповідає невеликій міжпоровій віддалі. Збільшення  $\bar{R}$  зумовлює зменшення впливу поверхневого заряду на електричні параметри ПК.

#### 4. ВИСНОВКИ

Теоретична аналіза ефекту поля у ПК з циліндричною формою пор, виконана в лінійному наближенні, показала істотний вплив геометричних параметрів матеріалу на просторовий розподіл електростатичного потенціалу.

Встановлено, що електростатичний потенціал монотонно зменшується не тільки зі збільшенням віддалі від поверхні пор, але й із зменшенням їхнього радіуса. У випадку, коли віддаль між порами є порівнянною з Дебайовою екранівною довжиною, ефект поля зумовлює перерозподіл вільних носіїв заряду у всьому поруватому шарі.

На основі аналізу одержаних для ПК залежностей встановлено, що кривина поверхні пор також впливає на значення поверхневого електростатичного потенціалу та Дебайової екранівної довжини. Дебайова екранівна довжина у поруватих напівпровідниках зменшується зі зменшенням радіуса пор. Аналіза залежностей відносної зміни електропровідності ПК від геометричних параметрів поруватого шару виявила, що вплив ефекту поля найпомітніший для значної кривини поверхні та невеликої віддалі між порами. Вивчення особливостей просторового розподілу потенціалу у поруватих напівпровідниках може бути використано для підвищення чутливості та селективності газoadсорбційних сенсорів резистивного чи ємнісного типів.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, *Surf. Sci. Rep.*, **38**: 1 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(99\)00012-6](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(99)00012-6).
2. H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, and G. Hasse, *Mater. Sci. Eng. R*, **39**: 93 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00090-6](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00090-6).
3. A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott, *J. Appl. Phys.*, **82**: 909 (1997); <https://doi.org/10.1063/1.366536>.
4. S. Ozdemir and J. Gole, *Curr. Opin. Solid St. Mater. Sci.*, **11**: 92 (2007); DOI: 10.1016/j.cossms.2008.06.003.
5. C. Baratto, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. Gaburro, L. Pancheri, C. Oton, and L. Pavesi, *Sensors*, **2**: 121 (2002); <https://doi.org/10.3390/s20300121>.
6. І. Б. Оленич, Л. С. Монастирський, О. І. Аксіментьева, Б. С. Соколовський, *Укр. фіз. журн.*, **56**: 1199 (2011); I. B. Olenych, L. S. Monastyrskii, O. I. Aksimentyeva, and B. S. Sokolovskii, *Ukr. J. Phys.*, **56**: 1198 (2011) (in Ukrainian).
7. F. A. Harraz, *Sensor. Actuat. B Chem.*, **202**: 897 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.06.048>.
8. M. Chiesa, G. Amato, L. Boarino, E. Garrone, F. Geobaldo, and E. Giamello, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **42**: 5032 (2003); DOI: 10.1002/anie.200352114.
9. І. В. Оленич, Л. С. Монастирський, О. І. Аксіментьева, and Б. С. Соколовський, *Electron. Mater. Lett.*, **9**: 257 (2013); <https://doi.org/10.1007/s13391-012-2126-7>.
10. А. С. Воронцов, Л. А. Осминкина, А. Е. Ткаченко, Е. А. Константинова, В. Г. Еленский, В. Ю. Тимошенко, П. К. Кашкаров, *Физика и техника полупроводников*, **41**: 972 (2007); A. S. Vorontsov, L. A. Osminkina, A. E. Tkachenko, E. A. Konstantinova, V. G. Elenskii, V. Yu. Timoshenko, and P. K. Kashkarov, *Semiconductors*, **41**: 953 (2007); <https://doi.org/10.1134/S1063782607080167>.
11. S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices* (New Jersey: Wiley: 2007).
12. L. S. Monastyrskii, B. S. Sokolovskii, Ya. V. Boyko, and M. P. Alekseichyk, *Appl. Nanosci.* (2019); <https://doi.org/10.1007/s13204-019-00995-6>.

---

*Ivan Franko National University of Lviv,  
50, Drahomanov Str.,  
UA-79005 Lviv, Ukraine*

<sup>1</sup> Fig. 1. Model of the porous silicon layer.

<sup>2</sup> Fig. 2. Coordinate dependences of the electrostatic potential for different pore radiuses at  $\bar{R} = 2$  (solid lines) and  $\bar{R} = 5$  (dashed lines):  $\bar{r}_0 = 0.1$  (1),  $\bar{r}_0 = 0.2$  (2),  $\bar{r}_0 = 0.5$  (3),  $\bar{r}_0 = 1$  (4).

<sup>3</sup> Fig. 3. Dependences of the surface electrostatic potential on the pore radius ( $a$ )  $\bar{R} = 1$  (1),  $\bar{R} = 2$  (2),  $\bar{R} = 5$  (3),  $\bar{R} = 10$  (4) and the distance between pores ( $\sigma$ )  $\bar{r}_0 = 0.2$  (1),  $\bar{r}_0 = 0.5$  (2),  $\bar{r}_0 = 1$  (3),  $\bar{r}_0 = 1.5$  (4).

<sup>4</sup> Fig. 4. Dependences of the relative change in electrical conductivity on the pore radius ( $a$ )  $\bar{R} = 1$  (1),  $\bar{R} = 2$  (2),  $\bar{R} = 5$  (3),  $\bar{R} = 10$  (4) and the distance between pores ( $\sigma$ )  $\bar{r}_0 = 0.2$  (1),  $\bar{r}_0 = 0.5$  (2),  $\bar{r}_0 = 1$  (3),  $\bar{r}_0 = 1.5$  (4) at  $|\sigma| = 0.05$ .

PACS numbers: 61.72.J-, 61.72.U-, 62.20.de, 71.15.Mb, 71.20.Mq, 71.55.Cn, 75.50.Pp

## Першопринципне моделювання електронних і пружних властивостей дефектного кремнію

І. В. Плющай<sup>1</sup>, Т. В. Горкавенко<sup>1</sup>, Т. Л. Цареградська<sup>1</sup>, О. І. Плющай<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
фізичний факультет,  
вул. Володимирська, 64/13,  
01601 Київ, Україна

<sup>2</sup>Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,  
бульвар Акад. Вернадського, 36,  
03142 Київ, Україна

Проведено першопринципний розрахунок атомарної й електронної структури, а також пружних властивостей надкомірки силіцію з 64 атомів за наявності власних точкових дефектів, основних домішкових атомів (O, C) та легувальних домішок (N, B, P, As, Al, In). Розрахунок проводився методом функціоналу густини в узагальненому градієнтному наближенні за допомогою пакета програм ABINIT. Проаналізовано зміщення атомів Силіцію навколо досліджених точкових дефектів аж до 9 координаційної сфери включно. Обраховано та проаналізовано особливості зміни рівноважного об'єму та коефіцієнта всебічного стиснення надкомірки з 64 атомів Si із різними точковими дефектами. Показано, що деформація структури за рахунок точкових дефектів приводить до зменшення модуля всебічного стиснення для всіх досліджених випадків, крім міжвузловинного Оксигену. Представлено та проаналізовано електронні спектри надкомірок силіцію з різними точковими дефектами. Показано, що наявність власних точкових дефектів, а також Оксигену та Карбону в силіції приводить до появи вузьких домішкових піків в околі рівня Фермі, які у випадку міжвузловинного Оксигену можуть приводити до формування магнетних моментів на домішкових атомах.

The first-principle calculation of the atomic and electronic structures as well as elastic properties of supercell composed of 64 Si atoms with its intrinsic point defects, the main impurity atoms (O, C) and dopants (N, B, P, As, Al, In) is presented. The density functional theory with the general gradient correction using the software package ABINIT is used for numerical calculation. Displacements of silicon atoms around the examined point defects up to 9<sup>th</sup> coordination sphere inclusive are analysed. The peculiarities of changes in both the equilibrium volume and the bulk modulus of

supercell composed of 64 Si atoms and with various point defects are calculated and analysed. As shown, the structure deformation due to point defects leads to a decrease in the overall compression modulus for all the studied cases except interstitial oxygen. Electron spectra of silicon with various point defects are presented and analysed. As shown, the presence of intrinsic point defects as well as oxygen and carbon in silicon leads to the appearance of narrow impurity peaks in the vicinity of the Fermi level that can lead to the formation of magnetic moments on impurity atoms in the case of interstitial oxygen.

Проведён первопринципный расчёт атомной и электронной структур, а также упругих свойств сверхъядчейки кремния из 64 атомов при наличии собственных точечных дефектов, основных примесных атомов (O, C) и легирующих примесей (N, B, P, As, Al, In). Расчёт проводился методом функционала плотности в обобщённом градиентном приближении с помощью пакета программ ABINIT. Проанализировано смещение атомов кремния вокруг исследованных точечных дефектов до 9 координационной сферы включительно. Рассчитаны и проанализированы особенности изменения равновесного объёма и коэффициента всестороннего сжатия сверхъядчейки из 64 атомов кремния с различными точечными дефектами. Показано, что деформация структуры за счёт точечных дефектов приводит к уменьшению модуля всестороннего сжатия для всех исследованных случаев, кроме междоузельного кислорода. Представлены и проанализированы электронные спектры сверхъядчек кремния с разными точечными дефектами. Показано, что присутствие собственных точечных дефектов, а также кислорода и углерода в кремнии приводит к появлению узких примесных пиков в области уровня Ферми, которые в случае междоузельного кислорода могут привести к формированию магнитных моментов на примесных атомах.

**Ключові слова:** кремній, точкові дефекти, атомарна структура, електронна структура, модуль всебічного стиснення.

**Key words:** silicon, point defects, atomic structure, electronic structure, bulk modulus.

**Ключевые слова:** кремний, точечные дефекты, атомная структура, электронная структура, модуль всестороннего сжатия.

*(Отримано 2 квітня 2019 р.)*

## 1. ВСТУП

Відомо, що електричні та механічні властивості напівпровідникових матеріалів значною мірою визначаються їхньою дефектною структурою. Зокрема, точкові дефекти (власні точкові дефекти та домішкові атоми) впливають на механічні, оптичні й електронні характеристики приладів і мають враховуватися вже на етапі

інженерного проектування електронних матеріалів і пристроїв [1, 2].

На даний момент дефекти в кремнії більш широко досліджено з урахуванням їхнього впливу на електронні властивості, ніж на механічні. Однак, з появою все більш чутливих мікроелектромеханічних пристроїв зростає важливість точних знань про механічні властивості компонентних матеріалів, оскільки зміни механічних властивостей можуть порушити функціонування високочутливого пристрою. Таким чином, стає зрозуміло, чому з розвитком обчислювальних метод і розрахункових можливостей увага дослідників періодично повертається до всебічного вивчення стану (атомового, пружного, магнетного, електронного) точкових дефектів кремнію та їхнього впливу на фізичні властивості кремнієвих матеріалів, зокрема на пружні властивості дефектного кремнію.

Нам відомо лише кілька теоретичних робіт з дослідження впливу дефектів на пружні властивості кремнію, в основі яких лежить метода молекулярної динаміки [2–4]. Оскільки результати розрахунків даною методикою істотно залежать від вибору потенціалу взаємодії, висновки щодо впливу дефектів на пружні властивості кремнію в даних роботах виявилися дещо суперечливими. Так, автори роботи [3] зробили висновок, що і вакансії, і міжвузловинні атоми збільшують пружні константи кремнію. На противагу цьому, в роботі [4] було показано, що дефекти всіх типів, як ізольовані точкові дефекти (вакансії та втілені домішкові атоми), так і комплекси дефектів, викликають зменшення модуля Юнга кремнію, а пружні константи змінюються залежно від концентрації дефектів майже лінійно за концентрацій дефектів до 0,3%.

Саме тому метою даної роботи було встановити особливості електронних спектрів та атомного стану власних точкових дефектів (вакансій та міжвузловинних атомів), домішкових атомів Оксигену та Карбону, які є домінуючими точковими дефектами в монокристалах кремнію, а також основних легувальних домішок (N, B, P, As, Al, In) та проаналізувати їхній вплив на пружні властивості дефектного кремнію.

## 2. РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКІВ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для з'ясування електронного та кристалічного стану кремнію з точковими дефектами (власними дефектами, домішковими атомами Оксигену і Карбону та основних легувальних домішок) нами було проведено моделювання стану електронної підсистеми надкомірки кремнію з 64 атомів методом функціоналу густини в узагальненому ґradientному наближенні [5] за допомогою пакета

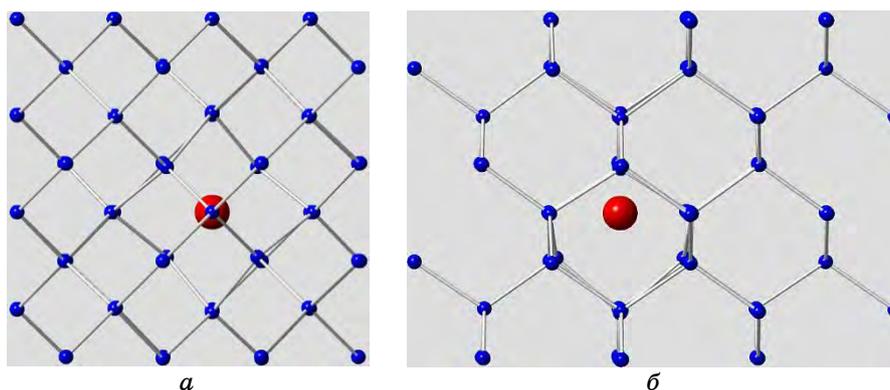
програм АВІНІТ [6]. Домішки Оксигену та Карбону розглядалися в стані втілення у тетраедричній порі. Домішки, які звичайно використовуються для легування кремнію (N, B, P, As, Al, In), розглядалися в стані заміщення. Розміри надкомірки становили приблизно  $1,3 \text{ нм}^3$ ; отже, відповідна концентрація домішок була  $\cong 7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

Для кожної надкомірки був проведений «числовий відпал» положень атомів Силіцію навколо точкового дефекту, тобто було розраховано деформацію кристалічної ґратниці навколо домішки. Положення атомів Силіцію навколо точкового дефекту змінювались у відповідності з силами, розрахованими з перших принципів. Алгоритм «числового відпалу» було детально описано в [7].

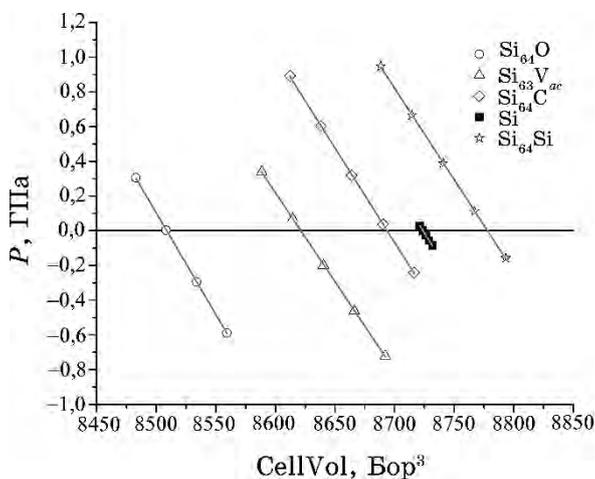
На рисунку 1 представлено вигляд надкомірки  $\text{Si}_{64}\text{O}$ , яка містить 64 атоми Si та втілений атом Оксигену в тетраедричній порі вздовж напрямків  $\langle 100 \rangle$  і  $\langle 110 \rangle$ . Вздовж напрямку  $\langle 110 \rangle$  атоми діамантоподібної ґратниці кремнію утворюють канали діаметром приблизно у 0,3 нм, які, зокрема, використовуються для імплантації різноманітних йонів глибоко в мішень Si. Представлено вигляд надкомірки вже після «числового відпалу» положень атомів; отже, на рис. 1 можна спостерігати невеличкі зміщення атомів Силіцію навколо втіленого атома Оксигену. Так, атоми Силіцію першої координаційної сфери навколо міжвузловинного O зміщуються до домішкового атома на 6,2% (рис. 1); а атоми Si з другої та третьої координаційних сфер, навпаки, зміщуються від домішкового атома на 3,1% та 0,9% відповідно. Зміщення атомів наступних координаційних сфер (всього наша надкомірка містить атоми до 9 координаційної сфери включно) є незначними і згасають по мірі віддалення від домішкового атома. Виграш енергії електронної підсистеми надкомірки за рахунок релаксації атомових позицій навколо втіленого Оксигену становить  $0,2 \text{ eV}$  ( $7 \cdot 10^{-3}$  гартрі).

Для втіленого атома Карбону також спостерігається зменшення віддалей між атомами Силіцію, що формують відповідну тетраедричну пору, але на меншу величину — приблизно на 3,9%. Якщо ж у тетраедричну пору втілити додатковий атом Силіцію, то, навпаки, спостерігається збільшення лінійних розмірів цієї пори приблизно на 5%.

Для визначення механічних характеристик надкомірки кремнію із точковими дефектами (власними дефектами, Оксигеном і Карбоном) нами було проведено систематичні розрахунки стану електронної підсистеми надкомірок кремнію з точковими дефектами ( $\text{Si}_{64}\text{O}$  — із втіленим атомом Оксигену,  $\text{Si}_{63}\text{V}_{ac}$  — із вакансією,  $\text{Si}_{64}\text{C}$  — із втіленим атомом Карбону,  $\text{Si}_{64}\text{Si}$  — із міжвузловинним атомом Силіцію) при ізотропному стисненні та розтягненні їх. Як видно з рис. 2, розрахований з перших принципів тиск при цьому



**Рис. 1.** Надкомірка з 64 атомів Si (маленькі кульки) із втіленим у тетраедричну пору Оксигеном (велика кулька); вигляд вздовж напрямків  $\langle 100 \rangle$  (а) та  $\langle 110 \rangle$  (б).<sup>1</sup>



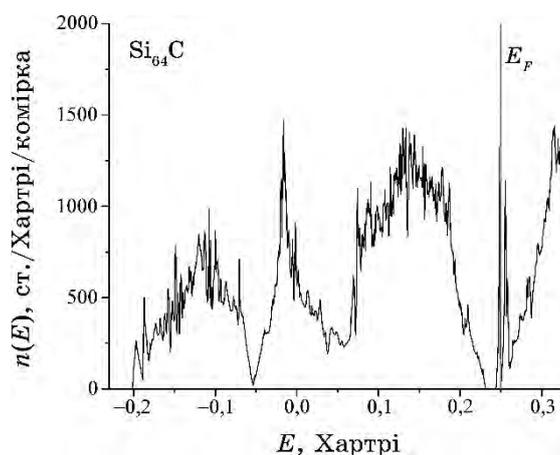
**Рис. 2.** Зміна тиску при всебічному стиску/розтягу надкомірок кремнію з точковими дефектами ( $\text{Si}_{64}\text{O}$  — із втіленим атомом Оксигену,  $\text{Si}_{63}\text{V}_{ac}$  — із вакансією,  $\text{Si}_{64}\text{C}$  — із втіленим атомом Карбону,  $\text{Si}_{64}\text{Si}$  — міжвузловинним атомом Силіцію) та кристалічного Si.<sup>2</sup>

змінюється лінійно, що дає можливість визначити модуль всебічного стиснення за формулою  $B = -V(dP/dV)$ . За лінійною апроксимацією залежності тиску від об'єму надкомірки (рис. 2) було одержано значення рівноважного об'єму надкомірок і модуля всебічного стиснення  $B$ , яких представлено в табл. 1.

Слід зазначити, що одержаний нами за результатами першопринципних розрахунків коефіцієнт всебічного стиснення для

**ТАБЛИЦЯ 1.** Рівноважний об'єм  $V_{\text{cell}}$  і модуль всебічного стиснення  $B$  надкомірок кремнію з точковими дефектами ( $\text{Si}_{64}\text{O}$  — із втіленим атомом Оксигену,  $\text{Si}_{63}\text{V}_{ac}$  — із вакансією,  $\text{Si}_{64}\text{C}$  — із втіленим атомом Карбону,  $\text{Si}_{64}\text{Si}$  — із міжвузловинним атомом Силіцію) та кристалічного  $\text{Si}$ .<sup>3</sup>

Склад надкомірки	$V_{\text{cell}}(P=0)$ , Бор <sup>3</sup>	$B \pm \Delta B$ , ГПа
$\text{Si}_{64}\text{O}$	8508	$99,5 \pm 0,5$
$\text{Si}_{63}\text{V}_{ac}$	8621	$88,4 \pm 0,5$
$\text{Si}_{64}\text{C}$	8693	$94,6 \pm 0,5$
Si	8723	$95,0 \pm 0,1$
$\text{Si}_{64}\text{Si}$	8777	$92,5 \pm 0,5$

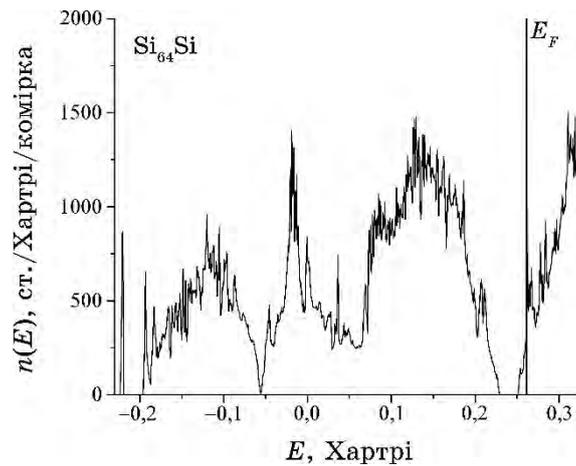


**Рис. 3.** Енергетична залежність густини електронних станів надкомірки із 64 атомів Силіцію, що містить міжвузловинний атом Карбону у тетраедричній порі.<sup>4</sup>

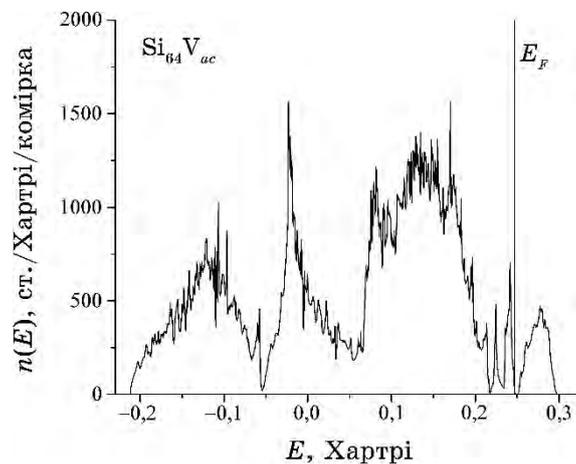
кристалічного кремнію становить  $95,0$  ГПа і є дещо меншим від експериментально визначеного значення  $97,6$  ГПа [8]. Дану різницю можна пояснити тим, що наш числовий експеримент проводився без врахування впливу температурних чинників.

Як видно з табл. 1, втілені (у тетраедричну пору) атоми С та Si несильно впливають на рівноважний об'єм надкомірки та на коефіцієнт всебічного стиснення. Ми пояснюємо цей факт наявністю у діамантоподібній структурі кремнію пор (каналів), які можуть вмістити вищезазначені атоми без значних деформацій структури (рис. 1, б), але із зміною електронних спектрів.

На рисунках 3 та 4 представлено енергетичну залежність густини електронних станів надкомірок із 64 атомів Si, що містять міжвузловинний атом Карбону або Силіцію у тетраедричній порі. Рівень Фермі тут і далі позначено вертикальною лінією. Видно,



**Рис. 4.** Енергетична залежність густини електронних станів надкомірки із 64 атомів Силіцію, що містить міжвузловинний атом Силіцію у тетраедричній порі.<sup>5</sup>



**Рис. 5.** Енергетична залежність густини електронних станів надкомірки із 64 атомів Силіцію, що містить вакансію.<sup>6</sup>

що втілені у тетраедричну пору домішкові атоми С або атоми Si не приводять до значної перебудови електронних спектрів в цілому, а лише до формування вузьких домішкових піків біля дна зони провідності із потраплянням рівня Фермі в цю область, що добре узгоджується з одержаними раніше даними [9, 10].

Наявність вакансії в складі надкомірки закономірно зменшує як рівноважний об'єм надкомірки, так і коефіцієнт всебічного стиснення (табл. 1). Останнє, на нашу думку, відбувається за ра-

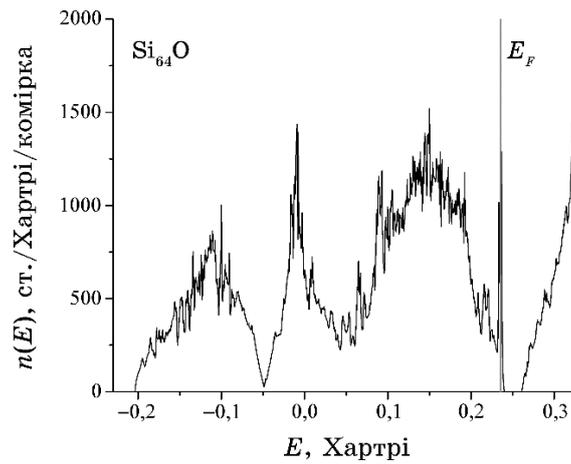
хунок деякого «ослаблення» ковалентної структури — вилучення кількох ковалентних зв'язків. Також спостерігається значна зміна електронних спектрів із появою серії додаткових піків в області забороненої зони (рис. 5). Оскільки попередньо проводився «числовий відпал» положень атомів надкомірки із вакансією, то цілком закономірно, що рівень Фермі потрапляє в область мінімуму електронної густини, що відповідає зменшенню енергії електронної підсистеми.

Цікаву поведінку демонструє надкомірка, що містить втілений атом Оксигену (табл. 1). Рівноважний об'єм такої надкомірки виявився навіть меншим, ніж для надкомірки із вакансією, в той час як коефіцієнт всебічного стиснення помітно вищий, ніж у всіх інших досліджених випадках. Оскільки дослідження коливних мод [11] показують, що втілений Оксиген у кремнії формує псевдомолекулу Si–O–Si, то ми пов'язуємо таку «незвичайну» поведінку із формуванням додаткових ковалентних зв'язків, що «стабілізують» структуру.

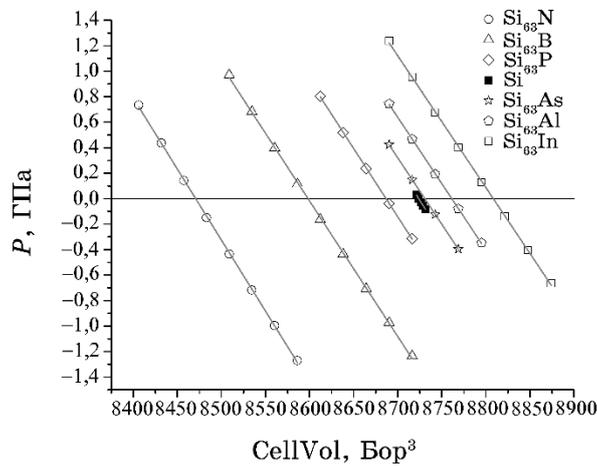
На рисунку 6 представлено енергетичну залежність густини електронних станів  $n(E)$  надкомірки Si з 64 атомів, що містить один міжвузловинний атом O у тетраедричній порі. В цілому, одержаний електронний спектр відповідає спектру чистого Si. Єдиною якісною відмінністю є формування вузького додаткового піка в забороненій зоні безпосередньо над валентною зоною. Принциповим є те, що домішкова підзона електронних станів O в міжвузловинному стані є дуже вузькою (пласкою) та частково заповненою. Останнє може приводити до виникнення зонного магнетизму, як це відбувається в графітових структурах [12]. Виходячи зі Стонерового критерію [13], магнетні моменти можуть формуватися тоді, коли є частково заповненою вузька домішкова зона (асоціюється з обірваними зв'язками). Таким чином, проведені розрахунки електронних спектрів свідчать про можливість формування магнетних моментів на втілених у тетраедричну пору в кремнії домішкових атомах Оксигену [9, 10].

Також нами було проведено систематичні першопринципні розрахунки стану електронної підсистеми надкомірок із 64 атомів Силіцію з типовими легувальними домішками (N, B, P, As, Al, In), що використовуються для формування напівпровідників *n*- та *p*-типу на основі кремнію. Домішки при цьому знаходилися в положенні заміщення і концентрація їх, таким чином, становила приблизно 1,5% ( $7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ), що звичайно дещо вище типових значень навіть для сильнолегованих напівпровідників, і слід очікувати, що при такій високій концентрації домішок напівпровідник буде виродженим.

Як видно з рис. 7, розрахований з перших принципів тиск при ізотропному стиску та розтягу надкомірок  $\text{Si}_{63}\text{A}$  (де A — легува-



**Рис. 6.** Енергетична залежність густини електронних станів надкомірки із 64 атомів Силіцію, що містить міжвузловинний атом Оксигену у тетраедричній порі.<sup>7</sup>



**Рис. 7.** Зміна тиску при всебічному стиску/розтягу надкомірок кремнію з точковими дефектами заміщення  $Si_{63}A$  (де  $A$  — N, B, P, As, Al або In) та кристалічного Si.<sup>8</sup>

льна домішка) змінюється лінійно, що дає можливість визначити модуль всебічного стиснення. В таблиці 2 представлено значення рівноважного об'єму  $V_{cell}$  надкомірок кремнію з різними легувальними домішками та модуля всебічного стиснення  $B$ , одержані за лінійною апроксимацією залежності (рис. 7) тиску від об'єму надкомірок.

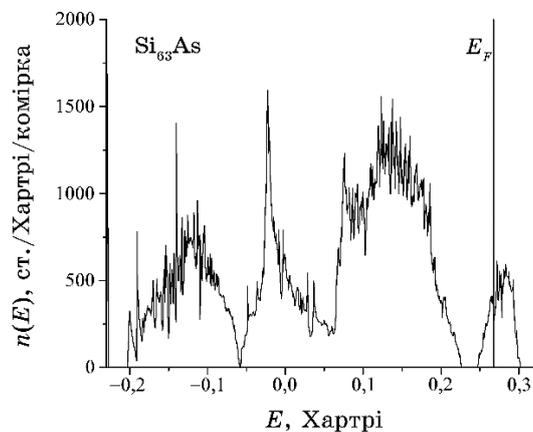
Проведене нами першопринципне моделювання показало, що

рівноважний об'єм надкомірок  $\text{Si}_{63}A$  (де  $A$  — легувальна домішка) закономірно збільшується зі збільшенням ковалентного радіуса легувальної домішки. Ковалентні радіуси легувальних атомів і атома Силіцію, що відповідають триплетному зв'язку [14], також представлено в табл. 2.

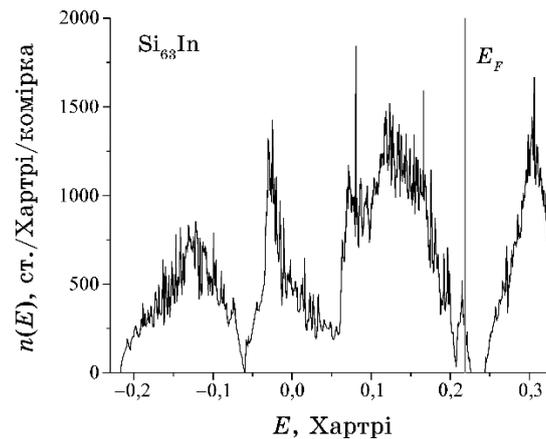
Детальна аналіза змін розташування атомів навколо легувальної домішки, одержаних з перших принципів, показала, що, наприклад, міжатомова віддаль «легувальний атом  $B$ –найближчий атом  $\text{Si}$ » приблизно на 11% менша, ніж міжатомова віддаль  $\text{Si}$ – $\text{Si}$  у надкомірці  $\text{Si}_{63}B$ . Віддаль до других сусідів легувальної домішки Бору зменшується після «числового відпалу» всього на 2%. Відповідно, для легувальної домішки із найбільшим ковалентним радіусом, навпаки, спостерігається міжатомова віддаль  $\text{In}$ – $\text{Si}$ , більша

**ТАБЛИЦЯ 2.** Ковалентний радіус, рівноважний об'єм  $V_{\text{cell}}$  і модуль всебічного стиснення  $B$  надкомірок кремнію  $\text{Si}_{63}A$  з точковими дефектами заміщення (де  $A$  — N, B, P, As, Al, In) та кристалічного  $\text{Si}$ .<sup>9</sup>

Склад надкомірки	Дефект заміщення	$R_{\text{cov}}$ , Бор	$V_{\text{cell}}(P=0)$ , Бор <sup>3</sup>	Тип	$B \pm \Delta B$ , ГПа
$\text{Si}_{63}\text{N}$	N	1,02	8470	$n$	$94,4 \pm 0,6$
$\text{Si}_{63}\text{B}$	B	1,37	8598	$p$	$91,4 \pm 0,6$
$\text{Si}_{63}\text{P}$	P	1,77	8686	$n$	$93,1 \pm 0,5$
Si	Si	1,92	8723	—	$95,0 \pm 0,1$
$\text{Si}_{63}\text{As}$	As	2,00	8730	$n$	$91,1 \pm 0,4$
$\text{Si}_{63}\text{Al}$	Al	2,09	8761	$p$	$91,2 \pm 0,4$
$\text{Si}_{63}\text{In}$	In	2,75	8808	$p$	$91,1 \pm 0,5$



**Рис. 8.** Енергетична залежність густини електронних станів надкомірки  $\text{Si}_{63}\text{As}$  із легувальним атомом As у стані заміщення.<sup>10</sup>



**Рис. 9.** Енергетична залежність густини електронних станів надкомірки  $\text{Si}_{63}\text{In}$  із легувальним атомом In у стані заміщення.<sup>11</sup>

приблизно на 8% у порівнянні із міжатомовою віддаллю Si–Si після «числового відпалу» надкомірки  $\text{Si}_{63}\text{In}$ .

Як видно з табл. 2, заміна одного атома Силіцію надкомірки  $\text{Si}_{64}$  на легувальну домішку приводить до зменшення модуля всебічного стиснення. Ми пояснюємо цей факт тим, що навіть відносно невелика деформація діамантоподібної структури кремнію приводить до зменшення ступеня перекриття гібридизованих орбіталей, що формують ковалентний зв'язок, а отже, до зменшення «жорсткості каркасу» атомарної структури. Особливо яскраво це проявляється для напівпровідників *p*-типу, коли додавання тривалентної домішки вилучає один із ковалентних зв'язків, що закономірно зменшує модуль всебічного стиснення, подібно до того, як це спостерігається для надкомірки із вакансією.

Одержані нами електронні спектри для надкомірок  $\text{Si}_{63}A$  (де *A* — легувальна домішка), як це й очікувалось, є типовими для вироджених напівпровідників. Як приклад типового електронного спектру виродженого напівпровідника *n*-типу, на рис. 8 представлено спектер надкомірки  $\text{Si}_{63}\text{As}$ , а приклад виродженого напівпровідника *p*-типу — електронний спектер надкомірки  $\text{Si}_{63}\text{In}$  (рис. 9). Спостерігається розташування рівня Фермі (позначеного вертикальною лінією) безпосередньо над дном зони провідності для напівпровідників *n*-типу та під вершиною валентної зони для напівпровідників *p*-типу.

### 3. ВИСНОВКИ

Проведений «числовий відпал» внутрішніх напружень навколо

домішкових атомів (міжвузловинних Силіцію, Оксигену та Карбону, а також основних легувальних домішок) у кремнії показав, що фактично спостерігаються зміщення положень атомів Силіцію тільки першої координаційної сфери навколо домішкового атома й не більше, ніж на 11%.

В ході проведених першопринципних розрахунків встановлено, як змінюються електронні спектри, рівноважний об'єм і коефіцієнт всебічного стиснення надкомірки з 64 атомів Si із різними точковими дефектами. Так, міжвузловинні атоми С та Si (у тетраедричній порі) не сильно впливають на рівноважний об'єм і на коефіцієнт всебічного стиснення надкомірки Si, оскільки діамантоподібна структура кремнію містить пори (канали), які можуть вмістити вищезазначені атоми без значних деформацій структури. Наявність незначної деформації атомарної структури зменшує ступінь перекриття електронних орбіталей і приводить до незначного зменшення коефіцієнта всебічного стиснення. Наявність вакансії у складі надкомірки Si закономірно зменшує як рівноважний об'єм надкомірки, так і коефіцієнт всебічного стиснення, що може бути пояснено вилученням деяких зав'язків ковалентної структури. Протилежний ефект створює міжвузловинний атом О (у тетраедричній порі), який приводить до зменшення рівноважного об'єму надкомірки Si та до значного зростання коефіцієнта всебічного стиснення, що може бути пояснено формуванням псевдомолекули Si–O–Si.

Також показано, що рівноважний об'єм надкомірок  $Si_{63}A$  (де  $A$  — легувальна домішка) закономірно збільшується зі збільшенням ковалентного радіуса легувальної домішки. Наявність легувальних домішок у надкомірці  $Si_{64}$  приводить до зменшення модуля всебічного стиснення, що також можна пояснити зменшенням «жорсткості каркасу» ковалентної діамантоподібної структури кремнію через деформацію.

Проведене першопринципне моделювання електронних спектрів точкових дефектів (власних дефектів, Оксигену та Карбону) в кремнії виявило появу вузьких домішкових піків, які у випадку міжвузловинного Оксигену можуть приводити до формування магнетних моментів на домішкових атомах. В той же час електронні спектри надкомірок  $Si_{63}A$  (де  $A$  — легувальна домішка) при даній концентрації легувальних домішок є типовими для вроджених напівпровідників.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. J. Slotte, M. Rummukainen, and F. Tuomisto, *Phys. Rev. B*, **78**: 085202 (2008); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.085202>.
2. L. A. Marqués, L. Pelaz, I. Santos, P. Lypez, and M. Aboy, *Phys. Rev. B*, **78**:

- 193201 (2008); DOI: 10.1103/PhysRevB.78.193201.
3. S. J. Clark and G. J. Ackland, *Phys. Rev. B*, **48**: 10899 (1993); DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.10899>.
  4. C. L. Allred, X. Yuan, M. Z. Bazant, and L. W. Hobbs, *Phys. Rev. B*, **70**: 134113 (2004); DOI: 10.1103/PhysRevB.70.134113.
  5. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996); DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
  6. X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Côté, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D. R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M. J. T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M. J. Verstraete, G. Zerah, and J. W. Zwanziger, *Computer Phys. Comm.*, **180**, Iss. 12: 2582 (2009); DOI: 10.1016/j.cpc.2009.07.007.
  7. I. V. Plyushchay, T. L. Tsaregrads'ka, O. O. Kalenyk, and O. I. Plyushchay, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 9: 1233 (2016) (in Ukrainian); DOI: 10.15407/mfint.38.09.1233.
  8. M. A. Hopcroft, W. D. Nix, and T. W. Kenny, *J. of Microelectromechanical Systems*, **19**: 229 (2010); DOI: 10.1109/JMEMS.2009.2039697.
  9. T. V. Gorkavenko, I. V. Plyushchay, O. I. Plyushchay, and V. A. Makara, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **9**: 04025 (2017); DOI: 10.21272/jnep.9(4).0402.
  10. T. V. Gorkavenko, I. V. Plyushchay, O. I. Plyushchay, and V. A. Makara, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **10**: 04030 (2018); DOI: 10.21272/jnep.10(4).04030.
  11. *Semiconductors and Semimetals* (Eds. R. K. Willardson, E. R. Weber, and A. C. Beer). Vol. 42. *Oxygen in Silicon* (Ed. F. Shimura) (Academic Press: 1994).
  12. T. L. Makarova, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, **38**, No. 6: 641 (2004) (in Russian).
  13. Ru-Fen Liu and Ching Cheng, *Phys. Rev. B*, **76**: 014405 (2007); DOI: 10.1103/PhysRevB.76.014405.
  14. P. Pyykkö, S. Riedel, and M. Patzschke, *Chemistry*, **11**: 3511 (2005); DOI: 10.1002/chem.200401299.

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv,  
Physics Department,  
Volodymyrska Str., 64,  
UA-01601 Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup>G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine  
36, Academician Vernadsky Blvd.  
UA-03142 Kyiv, Ukraine

<sup>1</sup> Fig. 1. Supercell of 64 Si atoms (small balls) with an oxygen embedded in a tetrahedral pore (large ball); view along directions  $\langle 100 \rangle$  (a) and  $\langle 110 \rangle$  (b).

<sup>2</sup> Fig. 2. Change of pressure in silicon supercells with point defects ( $\text{Si}_{64}\text{O}$ —interstitial oxygen;  $\text{Si}_{63}\text{V}_{ac}$ —vacancy;  $\text{Si}_{64}\text{C}$ —interstitial carbon;  $\text{Si}_{64}\text{Si}$ —interstitial silicon) and in crystalline Si at their isotropic compression and stretching.

<sup>3</sup> TABLE 1. Equilibrium volume and bulk modulus of silicon supercells with point defects ( $\text{Si}_{64}\text{O}$ —interstitial oxygen atom;  $\text{Si}_{63}\text{V}_{ac}$ —vacancy;  $\text{Si}_{64}\text{C}$ —interstitial carbon atom;  $\text{Si}_{64}\text{Si}$ —interstitial silicon atom) and crystalline Si.

<sup>4</sup> Fig. 3. The energy dependence of the electron density of states of 64 silicon-atoms' supercell containing an interstitial carbon atom in a tetrahedral pore.

---

<sup>5</sup> **Fig. 4.** The energy dependence of the electron density of states of 64 silicon-atoms' supercell containing an interstitial silicon atom in a tetrahedral pore.

<sup>6</sup> **Fig. 5.** The energy dependence of the electron density of states of 64 silicon-atoms' supercell containing a vacancy.

<sup>7</sup> **Fig. 6.** The energy dependence of the electron density of states of 64 silicon-atoms' supercell containing an interstitial oxygen atom in a tetrahedral pore.

<sup>8</sup> **Fig. 7.** Change of pressure in silicon supercells  $\text{Si}_{63}\text{A}$  with substitutional point defects (where  $A$ —N, B, P, As, Al, In) and crystalline Si at their isotropic compression and stretching.

<sup>9</sup> **TABLE 2.** Covalent radius, equilibrium volume and bulk modulus of silicon supercells  $\text{Si}_{63}\text{A}$  with substitutional point defects (where  $A$ —N, B, P, As, Al, In) and crystalline Si.

<sup>10</sup> **Fig. 8.** The energy dependence of the electron density of states of  $\text{Si}_{63}\text{As}$  supercell with the doping As atom in the substitutional state.

<sup>11</sup> **Fig. 9.** The energy dependence of the electron density of states of  $\text{Si}_{63}\text{In}$  supercell with the doping In atom in the substitutional state.

PACS numbers: 05.20.Dd, 05.50.+q, 61.46.Bc, 68.43.De, 68.43.Fg, 68.43.Jk

## **Примесные конфигурации на квадратной решётке**

А. С. Долгов

*Национальный аэрокосмический университет им. Н. Е. Жуковского  
«Харьковский авиационный институт»,  
ул. Чкалова, 17,  
61070 Харьков, Украина*

Рассматривается кинетика миграции взаимодействующих атомов моноатомного слоя. Вводятся соотношения, устанавливающие связи между вероятностями реализации всевозможных атомных конфигураций в пределах монослоя. В рамках допущения о макроскопической однородности заполнения слоя и термодинамическом равновесии записаны общие правила отыскания вероятностей возникновения тех или иных размещений на поверхности. В качестве специального варианта рассмотрен случай слабой корреляции в движении различных атомов. Изучены закономерности формирования сгустков, составленных из небольшого числа атомов. В случае притяжения между атомами при низком уровне средней плотности преобладают изолированные атомы, а при повышении степени заполнения они уступают место сгусткам, число которых при дальнейшем уплотнении начинает снижаться. Отдельно обсуждается вариант компактных образований из четырёх атомов. Выявлена тенденция к приоритетности наиболее плотного относительного размещения атомов в сгустке. Однако при повышенных уровнях средней плотности вытеснение компактных мелких сгустков более выражено, нежели вытянутых.

Розглядається кінетика міграції взаємодійних атомів моноатомового шару. Вводяться співвідношення, які встановлюють зв'язок між ймовірностями реалізації різноманітних атомарних конфігурацій у межах моношару. В рамках припущення про макроскопічну однорідність заповнення шару та термодинамічну рівновагу записано загальні правила віднаходження ймовірностей виникнення тих чи інших розміщень на поверхні. В якості спеціального варіанту розглянуто випадок слабкої кореляції в русі різних атомів. Вивчено закономірності формування згустків, складених з невеликого числа атомів. У випадку притягання між атомами при низькому рівні середньої густини переважають ізольовані атоми, а при підвищенні ступеня заповнення вони поступають-

ся місцем згусткам, число яких при подальшому ущільненні починає знижуватися. Окремо обговорюється варіант компактних утворень з чотирьох атомів. Виявлено тенденцію до пріоритетності найбільш щільного взаємного розміщення атомів у згустку. Однак при підвищених рівнях середньої густини витиснення компактних дрібних згустків більш виражене, ніж витягнутих.

The kinetics of the migration of interacting atoms of a monoatomic layer is considered. Relations establishing the relationships between the probabilities or all possible atomic configurations within the monolayer are introduced. Within the assumption of both the macroscopic homogeneity of filling the layer and the thermodynamic equilibrium, general rules for determining the probabilities of the occurrence of certain locations on the surface are written. As a special case, the weak correlation in the motion of various atoms is considered. The regularities of formation of bunches composed of a small number of atoms are studied. In the case of attraction between atoms at a low level of average density, isolated atoms predominate and, when the degree of filling increases, they give way towards bunches, whose number begins to decrease with further compaction. A variant of compact formations of four atoms is separately discussed. The tendency to prioritize the densest mutual arrangement of atoms in a bunch is revealed. However, at elevated levels of density, the displacement of compact small clumps is more pronounced than that of elongated ones.

**Ключевые слова:** монослой, кинетика, сгусток, вероятности конфигураций.

**Ключові слова:** моношар, кінетика, згусток, ймовірності конфігурацій.

**Key words:** monolayer, kinetics, bunch, configuration probabilities.

*(Получено 28 марта 2019 г.; после доработки — 9 апреля 2019 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из тенденций в изучении свойств поверхности является усиление интереса к микроскопическим характеристикам поверхностного моноатомного слоя.

Возникновение своеобразных поверхностных микроструктур из примесных и также, может быть, собственных атомов подложки отличает изучаемые объекты от неискажённых структур и, в частности, создаёт предпосылки селективного отклика на внешние воздействия, что, в свою очередь, влияет на общие свойства поверхности [1–3].

Опубликовано немало количество работ, где названные обстоятельства являются либо объектом основного внимания исследователей, либо определённым аспектом близкой проблемы (напри-

мер, [4–8]).

В настоящей работе в рамках некоторой упрощённой схемы ищутся вероятности реализации различных микроскопических конфигураций, возникающих в поверхностном слое.

## 2. СХЕМА АНАЛИЗА

Полагаем, что поверхность объёмной структуры, играющая роль матрицы для осаждения моноатомного примесного покрытия, создаёт квадратную сетку размещения осаждающихся атомов.

Имеется несколько вариантов равновесного размещения осаждённых атомов относительно узлов матрицы (позиций), однако для квадратной решётки каждый из этих физически неидентичных вариантов также представляют собой квадратную сетку, что даёт возможность в рамках предлагаемого исследования оставить указанную вариантность без обсуждения. Набор вариантов заполнения возможных позиций неограничен, однако повторяемость тех или иных конфигураций связана с общим количеством атомов примеси (средней плотностью) и существенно зависит от особенностей взаимодействия этих атомов между собой.

Таким образом, общая картина заполнения позиций и соответствующие характеристики поверхности задаются набором вероятностей возникновения различных примесных конфигураций, что, в свою очередь, в качестве одной из задач изучения свойств объекта определяет необходимость отыскания этих вероятностей.

Взаимодействие между атомами определяет поправку к величине потенциального барьера, преодоление которого необходимо для перескока, в силу чего вероятности перескоков для атомов, оказавшихся в ближайшем соседстве, отличаются от аналогичных характеристик изолированных атомов.

Кроме того, общей особенностью структуры может считаться несовпадение равновесного удаления между обсуждаемыми атомами с соответствующим параметром матрицы. Это обстоятельство проявляется как дополнительное притяжение, либо как отталкивание для атомов в соседствующих позициях.

Короткодействие позволяет учесть названный фактор введением соответствующего повышающего либо понижающего множителя для вероятностей перескоков за единицу времени, который далее обозначается символом  $\nu$ .

Исходными уравнениями являются соотношения баланса для микроскопических конфигураций всевозможных видов.

Предположение о макроскопической однородности размещений на поверхности исключает макрокоординатные зависимости, сохраняя, разумеется, необходимость соответствий между микроскопическими размещениями.

### 3. ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СООТНОШЕНИЯ

Уравнение для величины  $\varphi(11)$ , — вероятности реализации конфигурации из двух соседних заполненных позиций, — таково:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\omega_0} \frac{d\varphi(11)}{dt} = & 2\nu^3\varphi \begin{pmatrix} 1 \\ 1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 \end{pmatrix} + 2\nu^2\varphi \begin{pmatrix} 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \\
 & + 4\nu^2\varphi \begin{pmatrix} 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + 4\nu\varphi \begin{pmatrix} 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 \end{pmatrix} + 2\nu\varphi \begin{pmatrix} 0 \\ 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \\
 & + 2\varphi \begin{pmatrix} 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 \end{pmatrix} + 4\nu^3\varphi \begin{pmatrix} 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + 4\nu^2\varphi \begin{pmatrix} 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \\
 & + 4\nu^2\varphi \begin{pmatrix} 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + 4\nu^2\varphi \begin{pmatrix} 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + 4\nu\varphi \begin{pmatrix} 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \\
 & + 4\nu\varphi \begin{pmatrix} 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + 4\nu\varphi \begin{pmatrix} 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + 4\varphi \begin{pmatrix} 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} - \\
 & - 2\nu^3\varphi \begin{pmatrix} 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 \end{pmatrix} - 4\nu^3\varphi \begin{pmatrix} 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 \end{pmatrix} - 8\nu^2\varphi \begin{pmatrix} 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 \end{pmatrix} - \\
 & - 4\nu^2\varphi \begin{pmatrix} 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 0 \end{pmatrix} - 6\nu\varphi \begin{pmatrix} 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \tag{1}
 \end{aligned}$$

Здесь  $\varphi$  — обозначение вероятности конфигурации, представленной как аргумент («1» — заполненный узел, «0» — пустой). Каждое из слагаемых (1) представляет некоторый вариант перескоков, ведущих к изменению  $\varphi(11)$ . Степень  $\nu$  перед каждым из  $\varphi$  совпадает с количеством заполненных позиций в ближайшем соседстве, что учитывает смысл  $\nu$  как дополнительного множителя, имеющего вид фактора Гиббса. Численные коэффициенты задаются статистическим весом набора конфигураций, совпадающих с представленной формой и (или) физически идентичных.

Параметр  $\omega_0$  — вероятность перескока за единицу времени для изолированного атома; величина  $\omega_0\nu^p$  — аналогичная удельная вероятность в присутствии  $p$  атомов в ближайшем соседстве.

Уравнение (1) незамкнуто, т.е. включает в себя в качестве неизвестных величин вероятности образований, различающихся как количеством охватываемых узлов, так и характером заполнения этих позиций. Обращение к уравнениям для многоузельных конфигураций вводит в рассмотрение вероятности ещё более громоздких размещений, в силу чего желаемая замкнутость системы уравнений для  $\varphi$  не может быть достигнута. Требуются дополнительные соответствия между функциями  $\varphi$  различающихся аргументов.

Функции  $\varphi$  связаны рядом условий, определяемых физическим содержанием этих величин. Если  $\varphi(M, k)$  — вероятность конфигурации, включающей некоторый массив заполненных и незаполненных узлов, плюс дополнительный узел с уровнем заполнения « $k$ » ( $k = 0, 1$ ), то

$$\varphi(M, 1) + \varphi(M, 0) \equiv \varphi(M). \quad (2)$$

Кроме того, для конфигураций, сводимых к виду линейной последовательности более простых размещений, имеются соответствия вида:

$$\varphi(M) = \frac{\varphi(M_1)\varphi(M_2)}{\varphi(M_{12})}, \quad (3)$$

где массив  $M$  составлен из массивов  $M_1$  и  $M_2$  с перекрытием в диапазоне массива  $M_{12}$ .

Правила (2), (3) позволяют переписать уравнение (1) в форме, где присутствуют вероятности относительно низких порядков (не выше четырёх). Соответствующие выкладки для равновесных распределений охватывают требования детального равновесия для всевозможных конфигураций и приводят к соотношениям:

$$\varphi \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2(1-\nu)} \times \left\{ \frac{\varphi^2(10)[\nu\varphi(1) + (1-\nu)\varphi(10)]}{\varphi(1)(1-\varphi(1))} + 2\frac{\varphi^2(10)}{1-\varphi(1)} - 3\nu\frac{[\varphi(1) - \varphi(10)]\varphi(10)}{\varphi(1)} \right\}, \quad (4)$$

где  $\varphi(1)$  — средний уровень заполнения позиций.

#### 4. СЛАБОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Соотношение (4) — точное. Возможности его использования

ограничены отсутствием дополнительного явного соответствия между вероятностью элементарного плоскостного образования  $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$  и различными вероятностями второго порядка. Однако в

варианте  $\nu = 1$  (кинематическое взаимодействие, отсутствие влияния близкого соседства на вероятности перескоков) равенство (4) требует обращения в нуль выражения в фигурных скобках (4), и получается:

$$\varphi(10) = \varphi(1)(1 - j(1)), \quad \varphi(11) = \varphi^2(1), \quad \varphi(111) = \varphi^3(1) \quad (5)$$

и т.д.

Ясно, что записанные выражения отражают картину независимого распределения частиц. При этом вероятность произвольной конфигурации зависит только от количества частиц, но не от их взаимного размещения.

Таким образом, при этом

$$\varphi \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = \varphi(1101) = \varphi^3(1)(1 - \varphi(1)). \quad (6)$$

Равенство (4) позволяет приближённо найти вероятности интересующих конфигураций в случае малого отличия  $\nu$  от единицы, что означает слабое влияние близкого соседства на вероятности перескоков.

Стоит обратить внимание на то, что смысл параметра  $\nu$  предопределяет форму

$$\nu = \exp \left( \frac{V}{k_B T} \right),$$

где  $V$  — энергия взаимодействия; эта величина независимо от знака  $V$  приближается к единице при достаточно высоких температурах.

Таким образом, «слабое» взаимодействие может также квалифицироваться как высокотемпературное.

Рассматривая выражения (5), (6) как нулевое приближение и используя уравнение (4), нетрудно найти линейные по  $(1 - \nu)$  поправки к интересующим двухузельным вероятностям. Получаем

$$\varphi(11) = \varphi^2(1) + (1 - \nu)\varphi^2(1)[1 - \varphi(1)]^2. \quad (7)$$

Выражение (7) демонстрирует ожидаемое возрастание вероятности непосредственного соседства для значений  $V$ , уступающих

единице, и убывание в противоположном случае. Качественное отличие второго слагаемого (7) от нулевого приближения — в наличии множителя  $\varphi^2(0)$ . Видим, что роль добавки наиболее существенна при низких общих плотностях поверхностного покрытия, а если величина  $\varphi(1)$  приближается к физическому пределу — единице, то изменение сгущения становится практически невозможным.

### 5. ОГРАНИЧЕННЫЕ ДВУМЕРНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ

Соотношение (4) представляет взаимообусловленность моноатомных цепочечных структур  $(\varphi(11), \varphi(10), \varphi(111), \dots)$  и вероятностей плоскостных образований  $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ , ... в терминах вероятностей образований. Определённые замечания могут быть сделаны на основе самого факта присутствия величины  $\varphi\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$  в равенстве (4) (предшествующий пункт), однако это соотношение незамкнуто и в общем случае не позволяет найти законченные выражения для искомых вероятностей.

Ситуация аналогична той, что имеет место для цепочки уравнений Боголюбова [9]. Как известно, разрешением проблемы незамкнутости является процедура «расщепления», определяемая аппроксимацией высших функций распределения комбинацией (произведением) функций низших порядков.

Правомерность аппроксимации определяется интуитивно несомненным допущением, что роль тонких деталей общей картины, связанных с функциями распределения высоких порядков, для практически наиболее важных функций нижних порядков не является главенствующей. Это позволяет учитывать функции высоких порядков усреднённо или путём иных сходных огрублений.

Целесообразно обратиться к уравнениям, определяющим кинетику формирования — разрушения наименьших плоскостных конфигураций. Удобно сосредоточить внимание на конфигурации  $\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ .

Возникновение, либо исчезновение четырёхатомного плотного образования при занятых позициях  $\begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix}$  определяется заполнением, либо опустошением четвёртого из углов. Кинетика этих событий представляется соотношением

$$\frac{1}{\omega_0} \frac{d}{dt} \varphi \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = 2\nu^{3\varphi} \varphi \left\{ \begin{array}{ccc} & \bullet & \\ \bullet & 1 & \bullet \\ 1 & 0 & \\ 1 & 1 & \end{array} \right\} - 2\nu^{2+\varphi} \varphi \left\{ \begin{array}{ccc} 0 & & \\ 1 & 1 & \bullet \\ 1 & 1 & \end{array} \right\}, \quad (8)$$

где точками обозначены позиции, заполнение которых влияет на вероятность перескока и может варьироваться. В строгом подходе каждое из выражений (8) должно бы, подобно тому как в уравнении (1), представляться несколькими слагаемыми, что возвращало бы нас к проблеме незамкнутости. Форма (8) предполагает аппроксимацию, состоящую в замене чисел заполнения в позициях, обозначенных точками, средними значениями чисел заполнения позиций структуры. При этом коэффициент взаимодействия  $\nu$  также присутствует в нецелой степени, соответствующей среднему уровню заполнения примыкающих позиций ( $\varphi \equiv \varphi(\mathbf{1})$ ). Вводимая аппроксимация корреспондирует с идеей расщепления последовательности уравнений, имея, разумеется, некоторую специфику, диктуемую свойствами объекта.

Используя соответствия вида (2), (3), из равенства (8) для равновесного состояния находим

$$\varphi \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = \frac{\varphi^2(\mathbf{11})}{\lambda + (1-\lambda)\varphi}, \quad (9)$$

$$\varphi \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = \frac{\lambda(1-\varphi)}{\varphi^2 + \lambda\varphi(1-\varphi)} \varphi^2(\mathbf{11}), \quad (10)$$

$$\varphi \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = \varphi(\mathbf{11}) \left\{ 1 - \frac{\varphi + 2\lambda(1-\varphi)}{\varphi[\lambda + (1-\lambda)\varphi]} \varphi(\mathbf{11}) \right\}, \quad (11)$$

$$\lambda = \nu^{2(1-\varphi)}. \quad (12)$$

Легко видеть, что в случае  $\nu = 1$  («кинематическое» взаимодействие) выражения (9), (11) не отличаются от того, что представлено формулами (5), (6). То же самое следует сказать о случае достаточно плотного заполнения ( $\varphi \rightarrow 1$ ).

Параметр  $\lambda$  (12) для двумерной структуры играет роль, сходную с той, что принадлежит величине  $\nu$  в одномерной цепи (особенно в асимптотических вариантах). При уровне заполнения  $\varphi = 1/2$  эти две величины совпадают. С уменьшением  $\varphi$  различие между  $\lambda$  и  $\nu$  увеличивается. Это значит, что область низких средних плотностей — это зона обострения тех тенденций в структуре размещения, что проявляются и в одномерной цепи. Увеличение  $\varphi$  сверх уровня  $1/2$  соответствует приближению  $\lambda$  к единице, что следует расценить как

эффект подавления вклада межатомного взаимодействия, определяемый, по-видимому, увеличением количества ориентаций воздействия.

Подстановка выражения (10) в уравнение (4) приводит его к виду

$$(1 - \nu)\varphi^3(10) + (3\nu + 2(1 - \nu)\varphi - B)\varphi^2(10) - (3\nu\varphi(1 - \varphi) - 2\varphi B)\varphi(10) - B\varphi^2 = 0, \quad (13)$$

$$B \equiv 2(1 - \nu) \frac{\lambda(1 - \varphi)^2}{\varphi + \lambda(1 - \varphi)}. \quad (14)$$

Соотношение (13) вместе с обозначением (14) является алгебраическим уравнением третьей степени для величины  $\varphi(10)$ , определяя её как функцию среднего уровня заполнения структуры. Отыскание  $\varphi(10)$  позволяет по нормировочным соответствиям (2) найти и другие вероятности второго порядка, а также вероятности мельчайших плоскостных конфигураций (9)–(11) и с использованием правил (3) сконструировать выражения для вероятностей разнообразных конфигураций сколь угодно высоких порядков. Следует обратиться к специальным вариантам (13), (14).

## 6. СИЛЬНОЕ ПРИТЯЖЕНИЕ

Термины «сильное» или «слабое» взаимодействие в данной работе понимаются как относительная характеристика — оценка масштаба изменения наблюдаемой вероятности перескока в результате близкого соседства субъектов миграции. Таким образом, название данного пункта охватывает условия, когда  $\nu \ll 1$ , что может иметь место как при немалых абсолютных значениях энергии взаимодействия, так и при достаточно слабом взаимодействии в области низких температур.

Свойства обсуждаемой структуры определяются уровнем заполнения  $\varphi$ . Если  $\nu \ll 1$ ,  $\varphi \ll 1$ , то уравнение (12) с учётом (13) приобретает вид

$$\varphi^3(10) + \left(2\varphi + 3\nu - 2\frac{\nu^2}{\varphi}\right)\varphi^2(10) - (3\nu\varphi - 4\nu^2)\varphi(10) - 2\nu^2\varphi = 0. \quad (15)$$

Главные свойства уравнения (15) зависят также и от соотношения величин  $\nu$ ,  $\varphi$ . Если  $\varphi \ll \nu^2$  (весьма низкая плотность), то при сохранении главных слагаемых уравнение (15) переписывается как

$$-\nu^2\varphi^2(10) + 2\nu^2\varphi\varphi(10) - \nu^2\varphi^2 = 0,$$

т.е. оказывается, что

$$\varphi(10) \approx \varphi.$$

Таким образом, картина покрытия представлена набором редких изолированных атомов. Эффект притяжения, определяемый величиной  $\nu$ , в довольно широкой области изменения этой величины, практически не сказывается на общей картине распределения.

Если же  $\nu \ll \varphi$  при сохранении малости последней величины, то иерархия слагаемых уравнения (15) претерпевает существенные изменения, и получается:

$$\varphi^3(10) + 2\varphi\varphi^2(10) - 3\nu\varphi\varphi(10) - 2\nu^2\varphi = 0,$$

откуда

$$\varphi(10) \approx \frac{3}{2}\nu, \quad (16)$$

что много меньше  $\varphi$ . Это означает, что в оговорённых условиях присутствие атома в какой-либо из возможных позиций не сопровождается, как правило, соседством с пустым узлом. Иными словами, распределение представлено преимущественно относительно крупными сгустками атомов, разделёнными ещё более значительными участками, свободными от покрытия. Отсутствие зависимости (16) от  $\varphi$  свидетельствует о сохранении названной структуры покрытия при широком варьировании  $\varphi$  в пределах оговорённых выше ограничений.

Характерный размер (радиус) сгустка, измеренный в количестве разрешённых позиций, оценивается величиной

$$\frac{4}{3}\frac{\varphi}{\nu},$$

а количество сгустков пропорционально  $\nu^2/\varphi$ .

Таким образом, при увеличении общего уровня заполнения размеры сгустков растут, а их количество уменьшается (происходит слияние сгустков).

В силу кардинального различия структуры заполнения поверхности в альтернативных вариантах  $\nu \gg \varphi$ ,  $\varphi \gg \nu$ , целесообразно обратить внимание на довольно специальный, но вполне реализуемый вариант  $\nu \approx \varphi$ . Получается:  $\varphi(10) \approx \alpha\varphi$ , где  $\alpha$  — около 1/2. Это значит, что условие  $\varphi = \nu$  — приблизительно фиксирует пограничный режим, характеризующийся начальными признаками консолидации атомов на поверхности, когда количества изолированных и объединившихся в пары атомов сопоставимо.

При этом более сложных образований практически нет.

В ситуации высокой степени покрытия ( $\varphi \rightarrow 1$ ) среди слагаемых уравнения (13) главенствуют члены второго и нулевого порядка  $\varphi(10)$ , что даёт

$$\varphi(10) \approx 1 - \varphi, \quad \varphi(11) \approx 2\varphi - 1, \quad (17)$$

а величина  $\varphi(00)$  с точностью используемых аппроксимаций не отличается от нуля. Тем самым обнаруживается, что при высоких плотностях появление лакун, охватывающих несколько позиций, почти исключено. Преобладают изолированные вакансии.

При промежуточных уровнях плотности ( $\varphi \cong 1/2$ ) наименьшим оказывается кубичное слагаемое уравнения (14). Остальные определяют выражение

$$\varphi(10) \approx v^{1-\varphi}(1 - \varphi). \quad (18)$$

Согласно (18) снижение  $v$ , происходящее, например, при понижении температуры, ведёт и к уменьшению величины  $\varphi(10)$ . Это может происходить только в результате формирования сгустков увеличенных размеров, где отношение числа «краевых» атомов к числу «глубинных» уменьшается. Названная тенденция наиболее отчетливо выражена при относительно низких общих уровнях плотности.

## 7. СПЕЦИАЛЬНЫЕ КОНФИГУРАЦИИ

Реализация простейших форм размещений атомов на поверхности предопределяет возможности возникновения более сложных образований, что в соответствии с логикой выполняемых построений устанавливает зависимость вероятностей усложнённых конфигураций от вероятностей более простых. При этом вероятность появления той или иной конфигурации зависит как от числа атомов, представляющих данное размещение, так и от формы соответствующего образования. В качестве иллюстрации представим эти обстоятельства для разных вариантов изолированных четырёхатомных образований. Сравним наиболее плотное и наиболее развёрнутое четырёхатомные образования, отвечающие размещениям

$$\begin{array}{cccc} & 0 & 0 & \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ & 0 & 0 & \end{array} \quad \text{и} \quad \begin{array}{cccc} & & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ & & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

Вероятности появления объединений из четырёх атомов, не контактирующих с какими-либо иными атомами, в соответствии с правилами (2), (3), представляются выражениями

$$\frac{\varphi^4 \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \varphi \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}}{\varphi^4(11)}, \quad \frac{\varphi^6 \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}}{\varphi^3(11)\varphi^2(10)}$$

соответственно. Таким образом, соотношение этих величин  $\theta$  есть

$$\theta = \frac{\varphi \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \varphi^2(10)}{\varphi^2 \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \varphi(11)}. \quad (19)$$

Если  $\nu = 1$ , то выражение (19) приобретает вид

$$\theta = \frac{1}{(1 - \varphi)^2}, \quad (20)$$

свидетельствующей о преобладании компактных сгустков над развёрнутыми того же физического объёма. При низких плотностях ( $\varphi \ll 1$ ) это различие выражено слабо, но, если  $\varphi \rightarrow 1$ , то вероятности двух обсуждаемых вариантов размещения несопоставимы. Причины этого обстоятельства преимущественно геометрического характера: реализация четырёхатомного изолированного квадрата требует 8 дополнительных пустых узлов, в то время как четырёхатомная цепочка — 10. Напомним, что речь идёт о случае чисто кинематического взаимодействия.

В условиях  $\nu \ll 1$  иерархия статистических предпочтений иная. Для крайне низких уровней плотности  $\varphi \ll \nu$  формально вычисленное значение  $\theta$  едва ли представляет интерес, так как всякие сгустки, даже ещё более мелкие, при этом, как отмечалось выше, встречаются крайне редко. При повышенных уровнях  $\varphi$  ( $\varphi \gg \nu$ ) при обеспечении невысокой средней плотности использование выражений (9), (11), (12), (19) определяет приближенные значения

$$\theta \approx 1 - \frac{3\nu}{2\varphi}.$$

Это значит, что варианты сжатой и развёрнутой конфигураций почти равноправны с некоторым, впрочем, довольно слабым предпочтением «цепочек» сравнительно с «квадратами». Увеличение плотности в этих условиях практически устраняет этот дисбаланс. Однако, если средний уровень заполнения превосхо-

дит  $1/2$  и приближается к единице, возникают новые тенденции. Определяющее соотношение (19) с учётом формул (9), (11), (12), (17) при этом даёт

$$\theta \rightarrow \frac{1}{4} \frac{1}{(1-\varphi)^2}. \quad (21)$$

Выражение (21) отличается от (20) только множителем  $1/4$ . Оба соотношения (20), (21) фиксируют тенденцию к подавлению возникновения конфигураций, предполагающих увеличенные участки поверхности в расчёте на один атом покрывающей компоненты, но при наличии сильного притяжения эта тенденция несколько ослаблена. Это обстоятельство выглядит неожиданным. Следует полагать, что в условиях достаточно плотного заполнения позиций структуры схватывание между субъектами миграции предопределяет предпочтительность достаточно крупных сгустков, вследствие чего статистическая значимость форм относительно небольших образований оказывается ослабленной.

## 8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные разработки выявляют возможности и условия возникновения микроструктур на поверхности матрицы, которые могут также трактоваться как устойчивые формы корреляции в размещении примесных атомов на поверхности макроскопически однородной квадратной решётки. Рельеф потенциала, формируемый набором конфигураций на поверхности, определяет количественные и, может быть, также качественные свойства поверхности, такие как эмиссионная способность, аккомодация энергии, механизм взаимодействия медленных атомов с поверхностью, диффузионный перенос и др.

Параметры взаимодействия между атомами примесного слоя, обозначенные выше как  $\nu$ ,  $\lambda$  температурообусловлены и широко варьируются при изменении температуры, что не связано с аппроксимационным характером их введения и возможными количественными ограничениями. Температурная зависимость определяет эволюции поверхностных микрораспределений при варьировании температуры и определяет значительные ресурсы направленного изменения характеристик поверхности путём выбора или изменения температурного режима.

Логика выполняемого анализа указывает, что преобладающая часть установленных тенденций, предпочтений в отношении вероятностей мельчайших (в частности, четырёхузельных) конфигураций может быть распространена и на более крупные или даже макроскопические образования на поверхности.

Методические приёмы данной работы, может быть, при некоторой их модификации, допускают применение к изучению свойств ряда иных структур, сходных с представленными здесь.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Зенгуил, *Физика поверхности* (Москва: Мир: 1990) (пер. с англ.).
2. В. Г. Лифшиц, *Соросовский образовательный журнал*, **1**: 99 (1995).
3. С. А. Кукушкин, А. В. Осипов, *УФН*, **168**, № 10: 1083 (1998).
4. С. И. Садовников, А. А. Ремпель, *ФТТ*, **49**, № 8: 1470 (2007).
5. С. И. Сидоренко, Ю. М. Макогон, С. М. Волошко, *Материалознавство тонкоплівкових наноструктур* (Київ: Наукова думка: 2000), с. 216.
6. V. G. Kotlyar, A. V. Zotov, A. A. Saranin, T. S. Kasyanova, M. A. Cherevik, I. V. Pisarenko, and V. G. Lifshits, *Phys. Rev. B*, **66**: 165401 (2002); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.165401>.
7. А. С. Долгов, А. В. Валуйская, *ФИП*, **10**, № 4: 308 (2012).
8. Р. М. Пелещак, О. В. Кузык, О. О. Даньків, *Журнал фізичних досліджень*, **17**, № 2: 2601 (2013).
9. Н. Н. Боголюбов, *Проблемы динамической теории в статистической физике* (Москва–Ленинград: ОГИЗ: 1946).

## REFERENCES

1. A. Zangwill, *Fizika Poverkhnosti* [Physics at Surfaces] (Moscow: Mir: 1990) (Russian translation).
2. V. G. Lifshits, *Sorosovskiy Obrazovatel'nyy Zhurnal*, **1**: 99 (1995) (in Russian).
3. S. A. Kukushkin and A. V. Osipov, *Uspekhi Fiz. Nauk*, **168**, No. 10: 1083 (1998) (in Russian).
4. S. I. Sadovnikov and A. A. Rempel', *Fiz. Tverd. Tela*, **49**, No. 8: 1470 (2007) (in Russian).
5. S. I. Sidorenko, Yu. M. Makogon, and S. M. Voloshko, *Materialoznavstvo Tonkoplivkovykh Nanostruktur* (Kyiv: Naukova Dumka: 2000), p. 216 (in Ukrainian).
6. V. G. Kotlyar, A. V. Zotov, A. A. Saranin, T. S. Kasyanova, M. A. Cherevik, I. V. Pisarenko, and V. G. Lifshits, *Phys. Rev. B*, **66**: 165401 (2002); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.165401>.
7. A. S. Dolgov and A. V. Valuyskaya, *FIP*, **10**, No. 4: 308 (2012) (in Russian).
8. R. M. Peleshchak, O. V. Kuzyk, and O. O. Dankiv, *Zhurnal Fizychnykh Doslidzhen'*, **17**, No. 2: 2601 (2013) (in Ukrainian).
9. N. N. Bogolyubov, *Problemy Dinamicheskoy Teorii v Statisticheskoy Fizike* (Moscow–Leningrad: OGIZ: 1946) (in Russian).

National Aerospace University 'Kharkiv Aviation Institute',  
17, Chkalov Str.,  
UA-61070 Kharkiv, Ukraine

PACS numbers: 05.10.Ln, 05.70.Ce, 64.75.Ef, 65.40.gd, 81.30.Bx, 81.30.Fb, 82.60.Lf

## Modelling of Transition Metal High-Entropy Solid Solutions

A. B. Melnick<sup>1</sup>, V. Ya. Beloshapka<sup>2</sup>, and V. K. Soolshenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,  
36, Academician Vernadsky Blvd.,  
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

<sup>2</sup>*Berdyansk State Pedagogical University,  
4, Schmidt Str.,  
UA-71100 Berdyansk, Ukraine*

The compositions of high-entropy alloys based on the elements Ni, Co, Fe, Cr, Mn, Ti, V, Cu, Al, Zr, and Si are evaluated with use of thermodynamic approach. Optimal compositions for alloys with minimal Gibbs energy are obtained, and influence of various factors on formation of the alloys is described. As shown, the most stable alloys are nonequiatomic. The compositions for alloys, which will be in the state of homogeneous multicomponent solid solutions, are determined.

Композиції для високоентропійних стопів на основі елементів Ni, Co, Fe, Cr, Mn, Ti, V, Cu, Al, Zr, Si оцінювали з використанням термодинамічного підходу. Одержано оптимальні концентрації для стопів з мінімальною Гіббсовою енергією та описано вплив різних чинників на їх формування. Показано, що найстабільніші стопи не є еквіатомними. Визначено склади стопів, які перебуватимуть у стані однорідних багатоконпонентних твердих розчинів.

Составы высокоэнтропийных сплавов на основе элементов Ni, Co, Fe, Cr, Mn, Ti, V, Cu, Al, Zr, Si рассматривались с использованием термодинамического подхода. Получены оптимальные концентрации для сплавов с минимальной энергией Гиббса и описано влияние различных факторов на их формирование. Было показано, что наиболее стабильные сплавы не являются эквиватомными. Определены составы сплавов, которые будут находиться в состоянии однородных многокомпонентных твёрдых растворов.

**Key words:** high-entropy alloys, solid solution, Gibbs energy, transition metals.

**Ключові слова:** високоентропійні стопи, твердий розчин, Гіббсова енер-

гія, перехідні метали.

**Ключевые слова:** высокоэнтропийные сплавы, твёрдый раствор, энергия Гиббса, переходные металлы.

(Received 27 March, 2019)

## 1. INTRODUCTION

The idea of high-entropy alloys (HEAs) was proposed by Yeh *et al.* in 2004 [1] and based on the concept that the high configurational entropy would stabilize the solid solution (SS) phase. HEAs are multicomponent (5 or more) bulk solid solutions, intermetallics or glasses with near equiatomic composition [1–5]. This can provide a large value of change mixing entropy ( $\Delta S_{\text{mix}}$ ) for the formation of homogeneous system. For regular solution,

$$\Delta S_{\text{mix}} = -k \sum_{i=1}^n c_i \ln(c_i), \quad (1)$$

where  $c_i$  is the atomic fraction of  $i$ -th element,  $k$ —Boltzmann constant.

According to (1), the maximum effect of the entropy factor will be for the equiatomic case.

In recent years, high-entropy solid solutions (HESS) have attracted increasing attentions, because they exhibit special structure and unique properties. Many HEA studies are devoted to the search for single-phase SS [6, 7].

The thermodynamic properties of alloy are very important for understanding of relative stability of single-phase SS. In concordance with thermodynamics, a system will be in a stable equilibrium state, if it has the lowest Gibbs free energy. The difference between the Gibbs free energy of solid phase and liquid state is as follows:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

where  $\Delta H$  is the formation enthalpy,  $T$ —absolute temperature,  $S$ —total entropy.

Many methods have been devised to estimate the formation enthalpies and other thermodynamic properties of alloys with a single solid-solution phase:

- 1) first-principles' calculations within the framework of density functional theory combined with atomistic simulation techniques like *ab initio* calculations, molecular dynamics simulations, and Monte Carlo methods [8–13];
- 2) solution thermodynamics based on extrapolation of experimental

data as in the CALPHAD [14–16];

- 3) semi-empirical Miedema’s model and empirical thermophysical parameters based on the Hume-Rothery rules [17].

It should be noted that first-principle calculations and atomistic simulation techniques have a high computational difficulties for multicomponent systems. The CALPHAD method needs extensive database of experimental thermodynamic functions of multicomponent alloys. Various thermophysical parameters were proposed to predict formation of single-phase solid solutions. Among them are: mixing entropy  $\Delta S_{\text{mix}}$  [18], mixing enthalpy  $\Delta H_{\text{mix}}$  [18], differences of atomic sizes  $\delta_r$  [18],  $\Omega = T_m \Delta S_{\text{mix}} / |\Delta H_{\text{mix}}|$  [19], valence-electron concentration (VEC) [20], electronegativity difference  $\delta_\chi$  [21], the  $\phi$ -parameter [22] and other. An analysis of these parameters gives possibility to conclude, whether the alloy will be in the state of solid solution. However, such an approach is semi-quantitative and do not allow to optimize the alloy composition. For estimations that are more accurate, the Miedema’s method has to be adapted. Takeuchi and Inoue [23] supposed that, for multicomponent glasses,  $\Delta G$  is proportional to free energy  $\Delta G_{\text{mix}}$  of liquid-phases’ mixing:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}} ;$$

here,  $H_{\text{mix}}$  is an enthalpy of mixing. In solid solutions, where atoms of different sizes occupy equivalent lattice positions, an additional elastic contribution ( $\Delta H_{\text{el}}$ ) has to be taken into account:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{mix}} + \Delta H_{\text{el}}, \quad \Delta G = \Delta H_{\text{mix}} + \Delta H_{\text{el}} - T \Delta S_{\text{mix}} . \quad (2)$$

Regular solution model has been adopted in order to simplify the calculation of (2) and for minimization of  $\Delta G$  on element concentrations [24]. Thus, it is possible to obtain the most stable multicomponent solutions.

Since Cantor alloy [25], single-phase NiCoFeCr-based HEAs are the promising materials with high tensile ductility and fracture toughness [26]. Development of NiCoFeCr-based HEAs was continued by adding elements into equiatomic NiCoFeCr base for strengthening. The composition of the most stable HEA may be different from the equiatomic one because some contributions additional to entropy. To find the compositions of stable solid solutions including Ni, Co, Fe, Cr, Mn, Ti, V, Cu, Al, Zr, Si elements, we minimize Gibbs free energies of investigated systems.

## 2. MODELLING

Compositions for HEAs with minimal Gibbs free energy were ob-

tained based on thermodynamic approach developed in the article [24], where substitutional solid solutions were considered with the regular-solution approximation. The parameters for expression (2) were determined as follow. The mixing enthalpy of multicomponent alloy consisting of  $n$  elements is as follows [27]:

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i,j=1}^n c_i c_j \Omega_{ij}, \quad (3)$$

where  $\Omega_{ij}$  is parameter characterizing the interaction between  $i$ -th and  $j$ -th elements of the regular solution;  $\Omega_{ij} = 4\Delta H_{\text{mix}}^{ij}$ ;  $c_i$ —atomic fraction of  $i$ -th component;  $\Delta H_{\text{mix}}^{ij}$ —mixing enthalpy for binary liquid equiatomic alloy. The values  $\Delta H_{\text{mix}}^{ij}$  were taken from Ref. [28].

The elastic distortion energy for the solid solution  $\Delta H_{\text{el}}$  is:

$$\Delta H_{\text{el}} = \sum_{i=1}^n c_i B_i \frac{(V_i(T) - V(T))^2}{2V_i(T)}; \quad (4)$$

here,  $V(T)$  is the average volume of atom in the alloy;  $V_i(T)$ —atomic volume and  $B_i$ —bulk modulus of  $i$ -th element.

$$V_i(T) = V_{0i} (1 + \alpha_i (T - T_0))^3,$$

$\alpha_i$  is linear expansion coefficient for the  $i$ -th component;  $T_0 = 293$  K.

$$V(T) = \frac{\sum_{i=1}^n c_i B_i V_i(T)}{\sum_{i=1}^n c_i B_i}.$$

The effective melting temperature of solid solution,  $T_m$ , was calculated as

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i T_m^i,$$

where  $T_m^i$  is melting temperature of the  $i$ -th element.

Then, Gibbs free-energy concentration dependence can be written as

$$\Delta G(c_i) = \sum_{i=1}^n c_i c_j \Omega_{ij} + \sum_{i=1}^n c_i B_i \frac{(V_i(T) - V(T))^2}{2V_i(T)} - kT_m \sum_{i=1}^n c_i \ln(c_i). \quad (5)$$

$\Delta G$  minimization was carried out using the Monte Carlo method. The values of the constants  $\alpha_i$ ,  $V_{0i}$ ,  $B_i$ ,  $T_m^i$  in expression (5) were taken from tables of Ref. [29]. The minima of  $\Delta G$  correspond to the compositions of stable alloys. To analyse the state of alloys, a number parameters were used:  $\Delta G$ ,  $\Delta H_{\text{mix}}$ ,  $\Delta H_{\text{el}}$ ,  $\Delta S_{\text{mix}}$ ,  $T_m$ , and

$$\Omega = T_m \Delta S_{\text{mix}} / |\Delta H_{\text{mix}}|,$$

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2},$$

$$\text{where } r_i = (V_{0i})^{1/3}, \bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i.$$

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

The calculation results are summarized in tables for different element combinations (Table 1 for equiatomic alloys and Table 2 for alloys with minimal Gibbs free energy).

**TABLE 1.** Calculated parameters  $\Delta G$ ,  $\Delta H_{\text{mix}}$ ,  $\Delta H_{\text{el}}$ ,  $\delta$ ,  $\Omega$ ,  $\Delta S_{\text{mix}}$ , and  $T_m$  for equiatomic alloys.

No.	Alloys	$\Delta G$ , kJ/mol	$\Delta H_{\text{mix}}$ , kJ/mol	$\Delta H_{\text{el}}$ , kJ/mol	$\delta$ , %	$\Omega$	$\Delta S_{\text{mix}}$ , J/(mol·K)	$T_m$ , K
1	NiCoFe	-16.971	-1.333	0.5221	1.068	12.119	9.135	1769
2	NiCoCr	-21.873	-4.889	0.2988	1.373	3.535	9.135	1892
3	CoFeCr	-19.853	-2.667	0.3492	1.134	6.576	9.135	1920
4	NiCoFeCr	-24.850	-3.750	0.4755	1.306	5.753	11.527	1872
5	NiCoFeCrCu	-19.784	3.200	0.6889	1.241	7.398	13.382	1769
6	NiCoFeCrAl	-24.896	-12.320	9.959	5.281	1.829	13.382	1684
7	NiCoFeCrSi	-31.258	-26.400	19.695	7.966	0.930	13.382	1834
8	NiCoFeCrMn	-26.864	-4.160	1.400	1.454	5.794	13.382	1801
9	NiCoFeCrTi	-27.569	-16.320	13.984	6.153	1.546	13.382	1886
10	NiCoFeCrZr	-23.063	-22.720	25.390	10.21	1.132	13.382	1923
11	NiCoFeCrV	-31.089	-8.960	3.752	2.896	2.888	13.382	1934
12	NiCoFeCrCuAl	-20.823	-4.778	8.233	4.867	5.081	14.898	1630
13	NiCoFeCrCuAlSi	-25.463	-18.857	19.894	7.476	1.405	16.180	1638
14	NiCoFeCrCuAlSiV	-31.985	-20.687	18.199	7.00	1.425	17.290	1706
15	NiCoFeCrCuAlMnV	-28.919	-7.625	7.840	4.424	3.821	17.290	1685
16	NiCoFeCrCuMnV	-27.841	-1.959	3.119	2.467	14.802	16.180	1792
17	NiCoFeCrCuAlMnTiZrV	-30.050	-18.840	22.387	8.186	1.783	19.145	1755

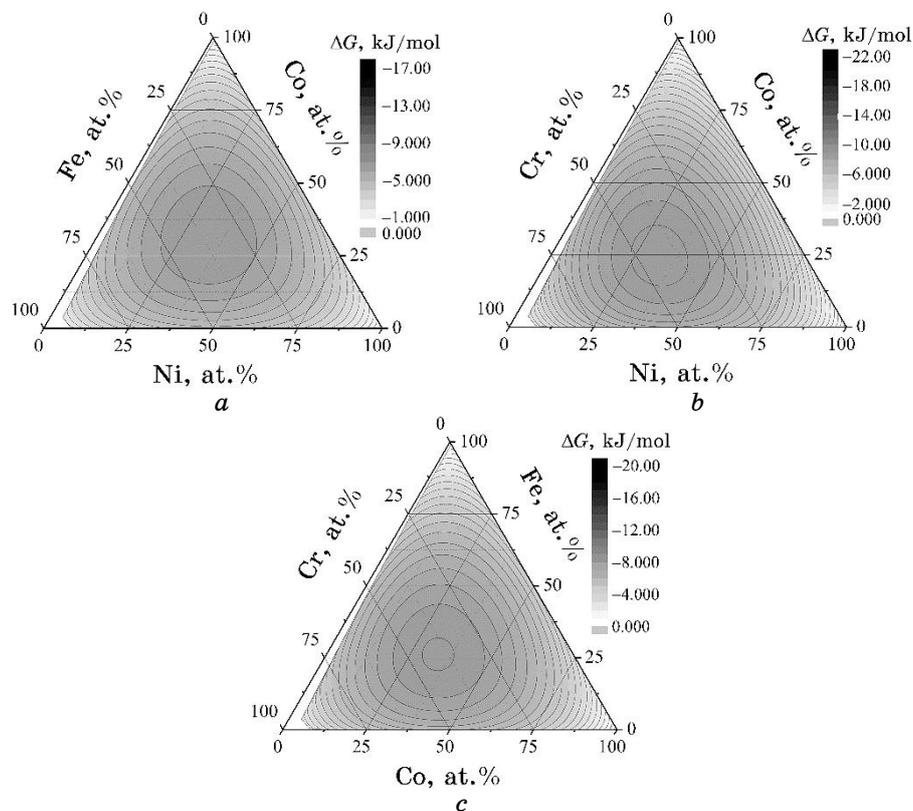
TABLE 2. Calculated parameters  $\Delta G$ ,  $\Delta H_{\text{mix}}$ ,  $\Delta H_{\text{el}}$ ,  $\delta$ ,  $\Omega$ ,  $\Delta S_{\text{mix}}$ , and  $T_m$  for alloys with minimal Gibbs free energy.

No.	Alloys	$\Delta G$ , kJ/mol	$\Delta H_{\text{mix}}$ , kJ/mol	$\Delta H_{\text{el}}$ , kJ/mol	$\delta$ , %	$\Omega$	$\Delta S_{\text{mix}}$ , J/(mol·K)	$T_m$ , K
1	Ni <sub>33</sub> Co <sub>31.2</sub> Fe <sub>35.8</sub>	-16.995	-1.392	0.543	1.088	11.60	9.121	1770
2	Ni <sub>32.3</sub> Co <sub>24.2</sub> Cr <sub>43.5</sub>	-22.506	-5.618	3.288	1.451	3.064	8.901	1934
3	Co <sub>33.4</sub> Fe <sub>26.1</sub> Cr <sub>40.5</sub>	-20.136	-2.936	3.231	1.165	5.968	9.004	1946
4	Ni <sub>26.2</sub> Co <sub>20.1</sub> Fe <sub>17.4</sub> Cr <sub>36.3</sub>	-25.574	-4.588	4.335	1.368	4.669	11.188	1915
5	Ni <sub>26</sub> Co <sub>19.9</sub> Fe <sub>17.2</sub> Cr <sub>35.9</sub> Cu <sub>1</sub>	-25.729	-4.147	4.491	1.364	5.312	11.542	1909
6	Ni <sub>25.6</sub> Co <sub>19.2</sub> Fe <sub>15.5</sub> Cr <sub>32.2</sub> Al <sub>7.5</sub>	-27.029	-8.195	4.256	3.667	2.818	12.587	1834
7	Ni <sub>20.3</sub> Co <sub>15.6</sub> Fe <sub>15.2</sub> Cr <sub>31.5</sub> Si <sub>17.4</sub>	-32.089	-24.702	17.151	7.515	0.993	13.038	1882
8	Ni <sub>24.8</sub> Co <sub>18.4</sub> Fe <sub>14.9</sub> Cr <sub>29.3</sub> Mn <sub>12.1</sub>	-27.615	-4.646	1.0782	1.456	5.175	12.948	1857
9	Ni <sub>28.5</sub> Co <sub>19.3</sub> Fe <sub>14.9</sub> Cr <sub>23.2</sub> Ti <sub>13.9</sub>	-28.414	-14.062	10.278	5.471	1.751	13.083	1883
10	Ni <sub>28.6</sub> Co <sub>20.7</sub> Fe <sub>15.3</sub> Cr <sub>28.4</sub> Zr <sub>6.5</sub>	-26.896	-11.650	8.668	6.616	2.052	12.561	1904
11	Ni <sub>24.1</sub> Co <sub>17</sub> Fe <sub>12.6</sub> Cr <sub>18</sub> V <sub>28.3</sub>	-31.763	-11.134	4.913	3.255	2.294	13.063	1955
12	Ni <sub>25.4</sub> Co <sub>19.1</sub> Fe <sub>15.3</sub> Cr <sub>32.1</sub> Cu <sub>0.8</sub> Al <sub>7.2</sub>	-27.149	-7.754	4.160	3.625	3.037	12.854	1832
13	Ni <sub>20</sub> Co <sub>15.2</sub> Fe <sub>14.5</sub> Cr <sub>30.4</sub> Cu <sub>0.5</sub> Al <sub>2.8</sub> Si <sub>16.6</sub>	-32.647	-24.531	17.685	7.50	1.052	13.927	1853
14	Ni <sub>1.3</sub> Co <sub>1.1</sub> Fe <sub>7</sub> Cr <sub>1.3</sub> Cu <sub>0.1</sub> Al <sub>5.6</sub> Si <sub>38.5</sub> V <sub>50.2</sub>	-44.045	-45.133	18.81515	6.326	0.393	9.313	1903
15	Ni <sub>21.3</sub> Co <sub>14.5</sub> Fe <sub>9.8</sub> Cr <sub>13.2</sub> Cu <sub>0.6</sub> Al <sub>7</sub> Mn <sub>7.7</sub> V <sub>25.9</sub>	-34.412	-13.353	7.611	4.161	2.147	15.535	1845
16	Ni <sub>22.8</sub> Co <sub>15.7</sub> Fe <sub>11.3</sub> Cr <sub>16.1</sub> Cu <sub>0.7</sub> Mn <sub>7.4</sub> V <sub>26</sub>	-33.133	-10.05631	4.745	3.134	2.7673	14.516	1917
17	Ni <sub>22.2</sub> Co <sub>14</sub> Fe <sub>8.6</sub> Cr <sub>10.2</sub> Cu <sub>0.6</sub> Al <sub>7.3</sub> Mn <sub>6.6</sub> Ti <sub>7.2</sub> Ti <sub>4</sub> Zr <sub>1.9</sub> V <sub>21.4</sub>	-36.052	-18.38708	13.566	6.024	1.698	17.0372	1833

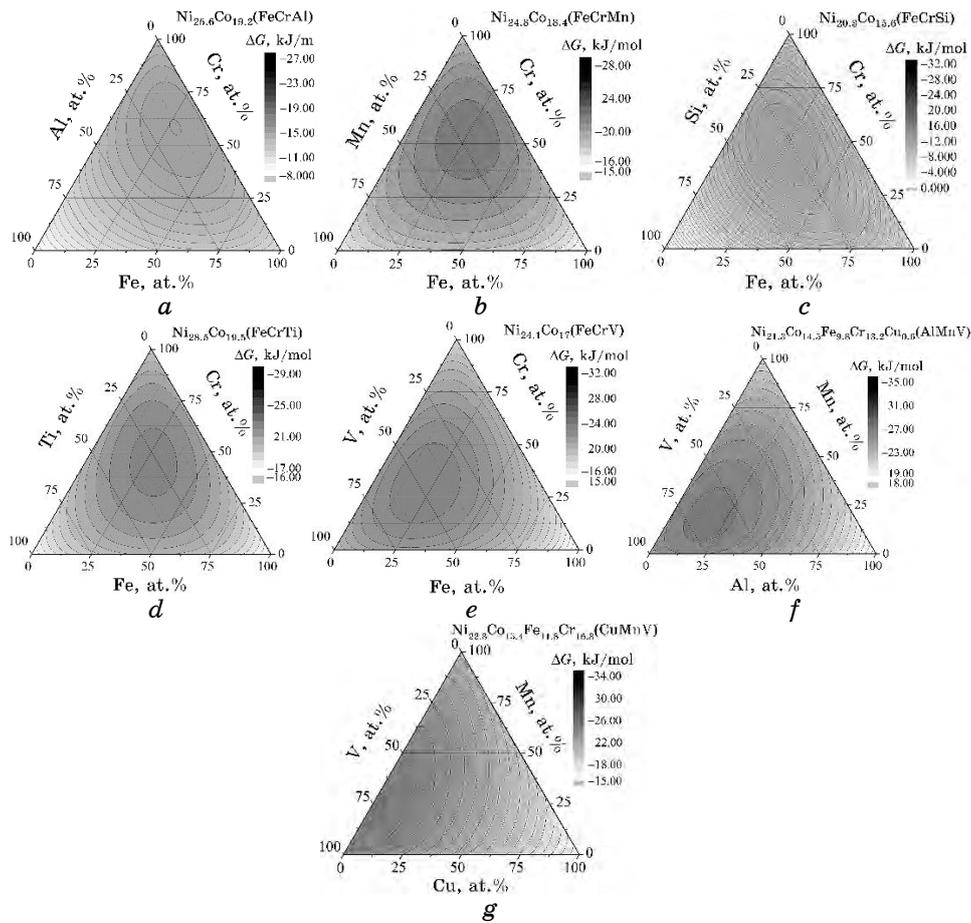
Optimized alloy compositions differ significantly from equiatomic. Gibbs free-energy–composition diagrams for ternary and quasi-ternary alloy systems (Figs. 1, 2) illustrate the differences of compositions.

If we consider a system consisting of 4 base elements (Ni, Co, Fe, Cr), we can observe the existence of a wide range of concentrations near the equiatomic point, where a single solid solution will be formed (see Fig. 1 and Tables 1, 2). CALPHAD calculations with experimental verifications [26] indicate the same result.

What elements can be added to the base composition to reduce Gibbs energy and not destroy the solid solution? Let us explore this question. If we examine equiatomic compositions (see Table 1), the additions of Al, Si, Mn, Ti, V to the base elements decreases the Gibbs energy, while other components increase it more (Cu) or less (Zr). Parameters  $\Delta H_{\text{mix}}$ ,  $\delta$ ,  $\Omega$  play a special role in formation of solid solutions. When  $\delta < 6\%$  and  $\Delta H_{\text{mix}} > -10$  kJ/mol, solid solution is



**Fig. 1.** The calculated Gibbs free energy of solid solutions ( $\Delta G$ ) for ternary Ni–Co–Fe (a), Ni–Co–Cr (b), Co–Fe–Cr (c) alloy systems.



**Fig. 2.** The calculated Gibbs free energy of solid solutions ( $\Delta G$ ) for quaternary  $\text{Ni}_{25.6}\text{Co}_{19.2}(\text{FeCrAl})$  (a),  $\text{Ni}_{24.8}\text{Co}_{18.4}(\text{FeCrMn})$  (b),  $\text{Ni}_{20.3}\text{Co}_{15.6}(\text{FeCrSi})$  (c),  $\text{Ni}_{28.5}\text{Co}_{19.5}(\text{FeCrTi})$  (d),  $\text{Ni}_{24.1}\text{Co}_{17}(\text{FeCrV})$  (e),  $\text{Ni}_{21.3}\text{Co}_{14.5}\text{Fe}_{9.8}\text{Cr}_{13.2}\text{Cu}_{0.6}(\text{AlMnV})$  (f),  $\text{Ni}_{22.8}\text{Co}_{15.4}\text{Fe}_{11.8}\text{Cr}_{16.8}(\text{CuMnV})$  (g) alloy systems.

crystallized [30].

According to Ref. [31], relations  $\Omega \geq 1.1$  and  $\delta \leq 6.6\%$  should be considered as criteria for forming solid-solution phase. Thus, it can be concluded that the (NiCoFeCr, NiCoFeCrCu, NiCoFeCrAl, NiCoFeCrMn, NiCoFeCrV, NiCoFeCrCuAl, NiCoFeCrCuMnV, NiCoFeCrCuAlMnV) equiatomic alloys will crystallize as a solid solution. Addition of silicon to the base elements leads to a significant decrease in Gibbs energy, but, at the same time, the energy of elastic deformation increases to a level incompatible with the existence of a solid solution.

Using optimization procedure, we obtain alloys, which are superi-

or in energy stability as compared to equiatomic ones (Table 2). They differ in composition from equiatomic HEAs. Let us consider these differences. If we consider the relationship between the base components (Ni, Co, Fe, Cr) in optimized alloys, the element predominance (Cr in system 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 12, 13 of Table 2; Ni in system 9, 10, 11, 15, 16, 17 of Table 2) is observed. Optimization of compositions leads to a significant decrease in Gibbs energy mainly due to a change in the energy of elastic distortions, enthalpy of mixing, or melting temperature.

#### 4. CONCLUSIONS

1. Compositions of alloys based on Ni, Co, Fe, Cr, Mn, Ti, V, Cu, Al, Zr, Si elements with minimal Gibbs free energy were calculated using thermodynamic approach in approximation of regular solid-solution model.
2. The alloy compositions with minimal Gibbs free energy differ considerably from equiatomic ones.
3. The compositions of alloys favourable for formation of single-phase solid solutions were determined.

#### REFERENCES

1. J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun et al., *Adv. Eng. Mater.*, **6**: 299 (2004); <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>.
2. J. W. Yeh, *JOM*, **65**: 1759 (2013); <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0761-6>.
3. Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang et al., *Progress in Materials Science*, **61**: 1 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>.
4. M. H Tsai and J. W. Yeh, *Mater. Res. Lett.*, **2**: 107 (2014); <https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690>.
5. D. B. Miracle and O. N. Senkov, *Acta Mater.*, **122**: 448 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>.
6. M. C. Gao, C. Zhang, P. Gao, F. Zhang, L. Z. Ouyang, M. Widom, and J. A. Hawk, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **21**: 238 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2017.08.001>.
7. Y. Tan, J. Li, S. Tang, J. Wang, and H. Kou, *Journal of Alloys and Compounds*, **742**: 430 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.252>.
8. F. Tian, L. K. Varga, N. Chen, L. Delczeg, and L. Vitos, *Phys. Rev. B*, **87**: 075144 (2013); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.075144>.
9. F. Tian, L. Delczeg, N. Chen, L. K. Varga, J. Shen, and L. Vitos, *Phys. Rev. B*, **88**: 085128 (2013); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.085128>.
10. P. Singh, A. V. Smirnov, and D. D. Johnson, *Phys. Rev. B*, **91**: 224204 (2015); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.224204>.
11. D. Ma, B. Grabowski, F. Körmann, J. Neugebauer, and D. Raabe, *Acta Mater.*, **100**: 90 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.08.050>.
12. C. Jiang and B. P. Uberuaga, *Phys. Rev. Lett.*, **116**: 105501 (2016);

- <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.105501>.
13. M. C. Tropicovsky, J. R. Morris, P. R. C. Kent, A. R. Lupini, G. M. Stocks, *Phys. Rev. X*, **5**: 011041 (2015); <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.5.011041>.
  14. F. Zhang, C. Zhang, S. L. Chen, J. Zhu, W. S. Cao, and U. R. Kattner, *CALPHAD*, **5**: 1 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2013.10.006>.
  15. C. Zhang, F. Zhang, S. Chen, and W. Cao, *JOM*, **64**: 839 (2012); <https://doi.org/10.1007/s11837-012-0365-6>.
  16. O. N. Senkov, J. D. Miller, D. B. Miracle, and C. Woodward, *Nature Comm.*, **6**: 6529 (2015); <https://doi.org/10.1038/ncomms7529>.
  17. U. Mizutani, *Hume-Rothery Rules for Structurally Complex Alloy Phases* (Boca Raton: CRC Press: 2010).
  18. Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin, G. L. Chen, P. K. Liaw, *Adv. Eng. Mater.*, **10**: 534 (2008); <https://doi.org/10.1002/adem.200700240>.
  19. Y. Zhang, Z. P. Lu, S. G. Ma, P. K. Liaw, Z. Tang, Y. Q. Cheng et al., *MRS Commun.*, **4**: 57 (2014); <https://doi.org/10.1557/mrc.2014.11>.
  20. S. Guo, C. Ng, J. Lu, and C. T. Liu, *J. Appl. Phys.*, **109**: 103505 (2011); <https://doi.org/10.1063/1.3587228>.
  21. S. Fang, X. Xiao, L. Xia, W. Li, and Y. Dong, *J. Non-Cryst. Solids*, **321**: 120 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00155-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00155-8).
  22. Y. F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C. T. Liu, and Y. Yang, *Scripta Mater.*, **104**: 53 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.03.023>.
  23. A. Takeuchi and A. Inoue, *Sci. Eng. A*, **304–306**: 446 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01446-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01446-5).
  24. A. B. Melnick and V. K. Soolshenko, *Journal of Alloys and Compounds*, **694**: 223 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.189>
  25. B. Cantor, I. Chang, P. Knight, and A. Vincent, *Mater. Sci. Eng. A*, **375–377**: 213 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>.
  26. F. He, Z. Wang, Q. Wu, S. Niu, J. Li, J. Wang, and C. T. Liu, *Scripta Materialia*, **131**: 42 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.12.033>.
  27. A. Takeuchi and A. Inoue, *Materials Transactions*, **41**: 1372 (2000); <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.41.1372>.
  28. A. Takeuchi and A. Inoue, *Materials Transactions*, **46**: 2817 (2005); <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.2817>.
  29. *WebElements Periodic Table*, <http://www.webelements.com/>.
  30. Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin, G. L. Chen, and P. K. Liaw, *Adv. Eng. Mater.*, **10**: 534 (2008); <https://doi.org/10.1002/adem.200700240>.
  31. X. Yang and Y. Zhang, *Mater. Chem. Phys.*, **132**: 233 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.021>.

PACS numbers: 34.35.+a, 06.60.Vz, 62.25.Mn, 81.20.Wk, 81.40.Np, 81.70.Bt, 83.50.Uv

## **Энергетические процессы в зоне преодоления сцепления между атомами, связанные с плазменным эффектом, образующимся в процессе резания**

А. И. Сошко, В. А. Сошко

*Херсонский национальный технический университет,  
Бериславское шоссе, 24,  
73008 Херсон, Украина*

Сформулирована проблема дальнейшего развития металлообработки. Показано, что интенсификация и совершенствование процесса резания во многом зависит от понимания физической сущности явлений, сопровождающих этот процесс. На основе обобщения исследований предложена гипотеза радикального улучшения обрабатываемости деталей с заданной точностью и качеством поверхности при одновременном достижении экономических результатов путём воздействия на зону стружкообразования объектов и материалов нанометрового диапазона. Полагалось, что синтез таких частиц, отличающихся высокой химической активностью, можно осуществить в зоне стружкообразования вследствие воздействия на полимерную основу смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ) различных физико-химических процессов и явлений, имеющих квантовую природу и сопровождающих резание. Результаты проведённых исследований подтвердили предложенную гипотезу. Совокупность полученных экспериментальных данных показала, что различные контактные взаимодействия элементарных частиц с реальной структурой металла, возникающей вследствие механического воздействия, связаны, в первую очередь, с электрическими процессами между заряженными частицами и электрически активной структурой вещества. Такие кратковременные и достаточно долгие электрические процессы способствуют облегчению процессов деформации и разрушения. Установление связи микроконических процессов взаимодействия элементарных частиц с реальной структурой деформируемого тела позволило предложить механоплазменный способ обработки металла.

Поставлено проблему подальшого розвитку металлооброблення. Показано, що інтенсифікація та вдосконалення процесу різання значно залежить від розуміння фізичної сутності явищ, які супроводжують цей процес. На основі узагальнення досліджень запропоновано гіпотезу радикального поліпшення оброблюваності деталей із заданою точністю та

якістю поверхні при одночасному досягненні економічних результатів через вплив на зону стружкоутворення об'єктів і матеріалів нанометрового діапазону. Вважалося, що синтезу таких частинок, які вирізняються високою хемічною активністю, можна здійснити в зоні стружкоутворення через вплив на полімерну основу мастильно-охолоджувальної рідини (МОР) різних фізико-хемічних процесів і явищ, що мають квантову природу та супроводжують різання. Результати проведених досліджень підтвердили запроповану гіпотезу. Сукупність одержаних експериментальних даних показала, що різні контактні взаємодії елементарних частинок з реальною структурою металу, яка виникає внаслідок механічного впливу, пов'язані, в першу чергу, з електричними процесами між зарядженими частинками й електрично активною структурою речовини. Такі короткочасні та достатньо тривалі електричні процеси сприяють полегшенню процесів деформації та руйнування. З'ясування зв'язку мікроконічних процесів взаємодії елементарних частинок з реальною структурою деформівного тіла уможливило запропонувати механоплазмовий спосіб оброблення металу.

The problem of further development of metalworking is formulated. As shown, the intensification and improvement of the cutting process depends largely on the understanding of the physical essence of the phenomena accompanying this process. Based on a review of research, a hypothesis is proposed for a radical improvement in the machinability of parts with a given accuracy and a surface quality, while simultaneously achieving economic results by influencing the chip-formation area of objects and materials of the nanometre range. As suggested, it is possible to carry out the synthesis of such particles characterized by high chemical activity in the zone of chip formation due to the impact on the polymer base of the coolant by means of various physicochemical processes and phenomena of quantum nature accompanying the cutting. The results of the studies confirmed the proposed hypothesis. The totality of the experimental data show that various contact interactions of elementary particles with the actual metal structure, arising because of mechanical action, is associated primarily with electrical processes between charged particles and the electrically active structure of the substance. Such short-term and sufficiently long-term electrical processes facilitate the processes of deformation and fracture. Revealed connection of microconic processes of interaction of elementary particles with a real structure of a deformable body allows us to propose a mechanoplasmic method of metal processing.

**Ключевые слова:** плазма, синтез, элементарные частицы, взаимодействие, разрушение, полимерсодержащая СОЖ, эффективность.

**Ключові слова:** плазма, синтез, елементарні частинки, взаємодія, руйнування, полімервмісна МОЖ, ефективність.

**Key words:** plasma, synthesis, elementary particles, interaction, destruction, polymer-containing coolant, efficiency.

*(Получено 29 марта 2019 г.; после доработки — 16 апреля 2019 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Развиваемые представления о механизме явлений, возникающие в процессах механической обработки твёрдых тел в поверхностно-активных средах, относятся к самым разнообразным случаям преодоления сцепления между атомами в различных технологических процессах. Среди них особое место занимает исключительно сложная по своей многоплановости и экстремальности условий протекания процесса механическая обработка металла резанием, включающая трение, пластическое деформирование и разрушение материала при непрерывном поливе зоны разрушения технологической жидкостью с несколькими десятками растворенных и эмульгированных в ней компонентов — смазочно-охлаждающим технологическим средством (СОТС). Процессы и явления, возникающие при разрушении твёрдого тела в таких предельных условиях, обычно не встречаются ни при стандартных испытаниях, ни в других технологических процессах.

Даже беглый и, естественно, неполный перечень исследуемых в этой области науки проблем, свидетельствуют о значительном интересе к ней интенсивно развиваемых молекулярной физики твёрдого тела, физической химии поверхностных явлений и ряда отраслей технологий.

В данной работе обобщаются исследования авторов в области физико-химического взаимодействия среды с твёрдым телом в момент его разрушения.

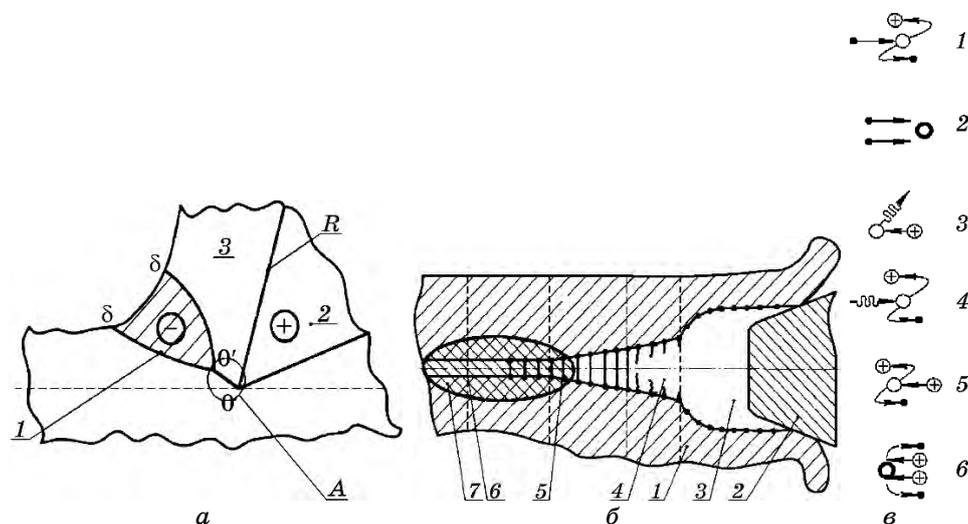
## 2. ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ СОТС

Общепринятые представления о механизме влияния поверхностно-активной жидкости на прочность твёрдого тела начали формироваться с ведущей идеи высказанной П. А. Ребиндером ещё в начале прошлого века [1]. В дальнейшем она была всесторонне исследована его сотрудниками и последователями и в принципиальном отношении эти представления не претерпели изменений до настоящего времени [2–10]. Физический смысл данной группы явлений заключается в том, что облегчение процессов деформации и разрушения тела в окружающей среде является результатом снижения его свободной поверхностной энергии вследствие обратимого (адсорбционного) взаимодействия деформируемого твёрдого тела со средой. Во всех этих исследованиях полагалось, что в процессе разрушения тела исходные свойства окружающей среды остаются неизменными.

Исключительное значение представлений о физической природе влияния различных сред на процессы деформации и разруше-

ния отражается в непрерывном росте исследований, результаты которых систематически обсуждаются и обобщены во многих обзорах и монографиях [3, 11–14]. И, тем не менее, несмотря на достигнутые успехи, в трактовке механизма понижения прочности твёрдого тела при его контакте с поверхностно-активной средой допускается ряд неточностей и даже противоречий и он, безусловно, нуждается в дальнейших исследованиях, проработке и апробации.

В этой связи необходимо выделить экспериментальные результаты, которые демонстрируют наличие водорода в стружке и в обработанных поверхностях армо железа и стали после резания в любой углеводородной среде и в воде [11]. Поскольку водород может диффундировать в очаг разрушения металла только в протонном состоянии [12–15], то это означает, что исходная водорододержащая поверхностно-активная среда превращается в зоне



**Рис. 1.** Схематическое изображение процесса образования водородной плазмы в щелевом пространстве: (а) зона стружкообразования: 1 — заготовка, 2 — зона пластической деформации; (б) схема плазменного потока в щелевом пространстве: 1 — заготовка, 2 — инструмент, 3 — щелевое пространство, 4 — вершина трещины, 5 — область неоднородного материала, 6 — зона опережающей пластической деформации; (в) схема ударной ионизации в результате столкновений и взаимодействий: 1 — электронов с нейтральными молекулами и нейтральными атомами с образованием вторичных электронов и положительных ионов, 2 — вторичных электронов с атомами, 3 — положительных ионов с атомами с образованием фотона, 4 — фотона с нейтральным атомом и его ионизация, 5 — положительных ионов с атомами и их ионизация, 6 — потока ионов с атомами.<sup>1</sup>

разрушения в радикально-активную газовую смесь, содержащую диссоциированный водород, который, диффундируя в материал, становится активным участником процесса деформации и разрушения. Отсюда следовал вывод: изменение физических и механических свойств металла при его деформировании в поверхностно-активной среде происходит не вследствие снижения его свободной поверхностной энергии в результате адсорбции исходной среды, а благодаря уникальным свойствам протона водорода. Дальнейшие исследования подтвердили первые экспериментальные данные [11, 13].

Было установлено, что в зоне резания металла в углеводородных средах (СОТС) химический состав атмосферы представляет собой газовую смесь, состоящую из водорода, предельных алифатических углеводородов от  $C_2$  до  $C_7$ , а также адсорбированного на лезвии инструмента пирополимерного остатка — аллотропической модификации углерода в виде графита. Дальнейшие радикальные изменения свойств образовавшейся углеводородной газовой смеси продолжают непосредственно в области разрушения металла с образованием на последнем этапе превращений водородной плазмы [11, 15]. Установлено, что химическая активация среды происходит в начале на горячих поверхностях стружки и инструмента, а затем на каталитически активных вновь образующихся поверхностях трещины и в пространстве, ограниченном поверхностью вершины резца и полостями трещины разрушения (рис. 1). Именно здесь, в реакционной щели, создаются необходимые условия для иницирования и самоускорения химических превращений образовавшихся ранее газовых углеводородов вплоть до водородной плазмы [12].

Были также визуализированы ионизаторы среды, каковыми являются постоянные спутники разрушения металла: термоэлектрические, электрохимические и механохимические процессы и явления, а также образующаяся в момент разрыва сил связей новая каталитически активная поверхность [12]. Как известно такая свежееобразованная электрически активная структура характеризуется периодическим распределением точечных дефектов, ступеньками скола, а также выходящими на её поверхность линейными дефектами кристаллической решётки, границами зёрен, фаз и двойников. Показано, что такие электрически активные элементы поверхности, представляя собой микроэлектроды, являются, с одной стороны, источниками электронов и ионов, принимающих участие в поверхностных реакциях, а с другой, — могут быть действующими как тормозящими, так и ускоряющими потенциалами при различных физических процессах при миграции электронов и ионов на таких поверхностях. На активных центрах неоднородной вновь образующейся поверхности может

происходить электрический контакт с частицами среды, что вызывает их химические превращения с образованием ионизированного водорода [13].

Изучение хемосорбции и простых химических реакций на поверхности, образованной в результате разрушения металла, показало [11], что при этом достигается весьма значительное повышение химической активности адсорбированных молекул. Так, например, хемосорбция молекул водорода, азота и кислорода на чистой поверхности железа приводит к их диссоциации с образованием атомов и ионов. Причём, диссоциация протекает очень быстро ( $10^{-5}$  с), практически без энергии активации. Другим источником ионизации водорода может быть его тепловая и ударная ионизация потоком электронов, вылетающих из вершины растущей трещины, а также самоускоряющиеся в щелевом пространстве процессы взаимодействия положительных ионов с электронами, атомами и нейтральными молекулами водорода [8, 11, 12]. Образующейся слабо ионизированный газ представляет собой, по крайней мере, смесь электронов, однократно заряженных ионов, атомные и молекулярные ионы водорода [16].

Одновременно с процессом ионизации газа в реакторной зоне идёт обратный процесс — процесс рекомбинации: положительные и отрицательные ионы, встречаясь с электронами, соединяются с ними с образованием атомов и молекул водорода, что сопровождается выделением большой тепловой энергии [9, 12, 16]. Если реакция экзотермична, т.е. идёт с выделением тепла, как в рассматриваемом случае, то она может самоускоряться, поскольку обычно скорость реакции растёт с повышением температуры. В связи с тем, что в реакционной щели имеет место теплоотвод из щели, возникает конкуренция тепловыделения и теплоотвода. Однако можно полагать, что в щелевом пространстве тепловыделения превышают теплоотвод, реакция самоускоряется и приобретает взрывной характер, что приводит к лавинообразному нарастанию числа активных частиц. Образовавшаяся газовая смесь, состоящая из положительно и отрицательных частиц, «фильтруется» вершиной трещины, обладающей отрицательным зарядом, и клином инструмента, имеющим положительный заряд: вдоль узкого пространства к вершине трещины перемещаются положительно заряженные частицы, а к инструменту — отрицательные. Своевременное поступление протонов в зону разрушения тела перед вершиной трещины достигается за счёт известного эффекта электронного «ветра».

Таким образом, контактные взаимодействия протонов происходят с локальными электрически активными дефектными поверхностями и с новой электрически активной структурой, возникающей в ультрамикроскопических областях непосредственно в

зоне преодоления сцепления между атомами. Это означает, что в процессе резания на процесс деформации и разрушения металла оказывает совместное действие механическая и тепловая энергия. В результате параллельного хода механического и термического процесса происходит, снижение устойчивости кристаллической решётки [17], а такая обработка фактически является механо-плазменной обработкой (МПО).

Из модели активации исходной среды вытекает важный практический вывод: для повышения эффективности СОТС необходимо искать к ним присадки не среди поверхностно-активных веществ, как это происходит сегодня, а среди соединений, способных в условиях зоны резания дать максимальный выход водорода. Такими свойствами обладают высокомолекулярные соединения, например, алифатические гетероцепные предельные полимеры. Эти полимеры, главные цепи которых построены из атомов углерода, а в боковые группы входит водород (полиэтилен) или водород и хлор (поливинилхлорид), обладают энергией активации распада молекул на несколько порядков меньше своих низкомолекулярных аналогов [12].

Этот вывод многократно подтверждён результатами промышленного применения СОТС с добавками полиэтилена (ПЭ) и поливинилхлорида (ПВХ), которые показали чрезвычайно высокую эффективность в процессах резания и обработке металлов давлением [11].

Таким образом, выводы, которые следуют из экспериментально подтверждённой модели активации среды, свидетельствуют о решающей роли водорода в облегчении процессов разрушения и деформации. Они же согласуются с результатами промышленных испытаний СОТС на полимерной основе, что открывает новые возможности для применения водорода в различных обрабатывающих технологиях [12, 18].

Из широкого круга проведённых исследований далее рассматриваются наиболее важные вопросы, решение которых позволит увязать регистрируемые макроэффекты, отражающие влияние среды на процессы деформации и разрушения при резании, с эффектами, проявляемыми в микромасштабе, возникающими в связи с выделением тепловой энергии вследствие контактных взаимодействий протона с реальной структурой материала.

Следует отметить, что изучение взаимодействия электрически активного водорода с реальной электрически активной структурой твёрдого тела, а также движение водорода в узкой щели при ярко выраженном полярном эффекте (деформация решётки) в электромагнитном поле представляет одно из интереснейших направлений в области физической химии. Такие исследования представляют ещё и методическую привлекательность, поскольку

здесь, практически в «чистом» виде, можно отдельно изучать множество физико-химических и механических процессов и явлений, сопутствующих разрушению, но составляющих общую физическую картину механической обработки твёрдых тел.

### **3. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛАЗМЕННОГО ЭФФЕКТА**

Как уже отмечалось, химическая активация исходной поверхностно-активной среды протекает в несколько этапов, которые характеризуются изменениями её химического состава. На первом этапе превращений на горячих поверхностях происходит пиролиз входящих в состав СОТС углеводородных соединений, с образованием газовой смеси углеводородов и твёрдого остатка — углерода. В дальнейшем, под действием различных ионизаторов, образовавшаяся смесь превращается сначала в слабо ионизированный водородный газ, а затем в водородную плазму. Все эти превращения протекают по ходу механического процесса: начинаются на горячих поверхностях заготовки и стружки, а заканчиваются у вершины трещины. В дальнейшем образовавшиеся электрически активные частицы водорода вступают в контактные взаимодействия с непрерывно обновляющейся электрически активной структурой материала, сформированной на поверхности, в приповерхностном слое и в объёме материала, т.е. в области перед острием трещины, где материал становится, неоднородным. В результате таких взаимодействий выделяется большая тепловая энергия и образуется атомарный, а затем и молекулярный водород. В связи с этим изменение (облегчение) процессов деформации и разрушения деформируемого металла следует связывать именно с этими процессами и явлениями.

Здесь следует отметить два важных факта, наличие которых доказано экспериментально. Во-первых, установлено, что действительно поверхностно-активные среды (в том числе и СОТС) в условиях зоны резания претерпевают химические превращения с образованием активных форм водорода. И, во-вторых, образующийся водород содержится в стружке и в поверхностных слоях обработанной заготовки [11]. Таким образом, полученные результаты исследований подтверждают ранее высказанные предположения о химических превращениях исходной среды.

Дальнейшие исследования были сконцентрированы на решении основного вопроса — о механизме химических реакций поверхностно-активной среды в радикально-активную. При решении этой задачи необходимо было учитывать, что такие превращения, связанные с изменением химического состава среды, протекают в узкой зоне, где огромное значение имеют физические

факторы, комплекс которых и создаёт необходимые условия для получения ионизированного водорода. Решающую роль в этом случае играет кинетика химических реакций, так как эффективность среды зависит от скорости образования оптимальной концентрации элементарных частиц и своевременного их поступления в очаг разрушения.

Экспериментальный материал, полученный на начальном этапе исследований, позволяет заключить, что эффективность МПО, даже более того, сама возможность протекания химических реакций, зависит от исключительной роли трещины в этих процессах и явлениях. Важно отметить, что распространение трещины связано не только с самими основами теории прочности и разрушения. В данном случае трещину можно представить как пусковое устройство, включающее процесс инициирования химических реакций, а также обуславливает их скорость и своевременное поступление активного материала непосредственно в область перестройки и разрыва межатомных связей [12]. Таким образом, кинетика разрушения, т.е. основные параметры роста трещины, дают заключение о возможности и скорости протекания химического превращения, которые при прочих равных условиях, связаны с параметрами механической обработки. Это означает, что существует взаимосвязь кинетики роста трещины с физико-химическими процессами и явлениями, которые создают необходимые условия для ионизации среды. Поэтому физико-химический комплекс процессов и явлений, который является постоянным спутником растущей трещины, позволяет реализовать МПО. Для этого необходимо, чтобы:

— пространство реакционной зоны пронизывалось потоком электронов высокой энергии и большой интенсивности, испускаемого из вершины трещины в процессе перестройки и разрыва сил межатомных связей деформируемого тела, а также электромагнитным полем, образующимся в связи с наличием термоэлектродвижущей силы в системе «станок–инструмент–заготовка»; можно полагать, что такие условия соблюдаются в процессе резания, поскольку известно, что в момент роста трещины излучаются электроны с энергией примерно  $10^2$  эВ с интенсивностью  $6 \cdot 10^3$  импульсов в минуту [19];

— в результате использования энергии, запасённой на свежесформированных поверхностях, на них инициировались и самоускорялись химические реакции;

— наличие электрически активных дефектных участков свежесформированных поверхностей представляли бы собой микроэлектроды, являющиеся, с одной стороны, источниками электронов и ионов, принимающих участие в поверхностных реакциях, а с другой, — действующие как тормозящие или ускоряющие по-

тенциалы при миграции электронов и ионов на поверхности кристаллов при различных физико-химических процессах;

— область материала у вершины трещины приобретала предельно сконцентрированный отрицательный электрический заряд (эффект Холла) в связи с затруднением движения электронов вследствие концентрации большого количества различных дефектов и неупорядоченным состоянием материала, а также вследствие деформации решётки вокруг атома водорода [20, 21];

— было наличие отрицательного электрического заряда в вершине трещины и положительного заряда, которым бы обладал клин инструмента, которые определяют вектор перемещения в щелевом пространстве заряженных частиц водорода:  $H^+$  — в сторону вершины трещины, а  $H^-$  — в направлении инструмента [12];

— наличие электрического поля в системе металл–водород инициировало бы эффект электронного «ветра», что должно обеспечить амбиполярную диффузию  $H^+$  вглубь металла со скоростью, превышающей скорость деформирования тела [12].

Согласно предлагаемой модели в процессе резания в локализованном микрообъёме пластически деформируемого металла, доведённого до разрушения, создаются также условия, которые достаточны для инициирования и завершения активации среды, а также для переноса электрически заряженных частиц водорода из газовой фазы к поверхностям у вершины трещины, а затем и в объём материала.

Упрощённо идеализированная физическая модель реакционной зоны представлена на рис. 1. Эта зона состоит из микрощели, образующейся между лезвием инструмента и местом отделения частиц металла от поверхности заготовки (рис. 1, б). Полагается, что микрощель сопрягается с микротрещиной, переходящей в область материала, где осуществляются акты перестройки и разрыва сил связей. Важно отметить, что при построении модели использован ряд допущений и неопределённых параметров процесса разрушения. В частности, с учётом наномасштаба построения модели, полагалось, что:

— резание металла основано на процессе пластического течения, а трещина образуется в результате скольжения слоёв металла друг относительно друга в связи с достижением локализованной в малом объёме исключительно высокой деформации;

— частицы металла, находящиеся на поверхности границы зоны стружкообразования и остальной массой металла обрабатываемой заготовки не контактируют с лезвием инструмента, образуя микрощель;

— конфигурация трещины подобна клину с устьем, сходящим до атомного масштаба;

— трещина предшествует как вязкому, так и хрупкому разрушению металла;

— зона опережающей пластической деформации перед вершиной трещины достигает примерно перед резцом 5–6 мкм, а под резцом — 3 мкм [22]; в этой зоне формируется ложе будущей трещины в виде тонкой канавки.

Возникающие в реакционной зоне контактные взаимодействия водородной газовой смеси с электрически активной новой структурой в момент её образования, комплекс разнообразных физико-химических явлений, имеющих квантовую природу (рис. 1, в) и вызывающих ускорение процессов химической активации среды, а также возможная самоактивация реакции в результате действия положительной обратной связи между физико-химическими и механическими процессами играют главную роль в облегчении деформации и разрушения при механоплазменной обработке.

Как известно, водород в протонном состоянии свободно диффундирует через кристаллическую решётку, но захватывается ловушками — различными дефектами. Поэтому при резании одна часть потока протонов будет захватываться поверхностными дефектами, а оставшиеся протоны — объёмными.

Изучение механизма реакций на чистых поверхностях позволяет выделить в рассматриваемом процессе две стадии: электрохимические, связанные с переносом электрона и стадия химических превращений в целевом пространстве высоко реакционно-способных частиц углеводородной газовой смеси. При этом образующиеся в пространстве продукты могут вступать в электрохимическую реакцию на поверхности щели. К этому следует добавить, что в электрохимическую реакцию вступают не только частицы, имеющие заряд противоположный заряду электрически активных элементов поверхности являющиеся источниками электронов и ионов, но и нейтральные молекулы водорода и даже протоны, имеющие тот же самый заряд, что и микроэлектроды на поверхности щели. Однако в этих случаях адсорбция на каталитически активной поверхности будет осуществляться не за счёт действия электрических зарядов, а путём диффузии и конвекции [19, 20].

Пластически деформированная область материала перед острием трещины содержит большое количество различных дефектов — точечных, линейных, поверхностных и объёмных. Эти дефекты захватывают протоны, с образованием атомов и молекул водорода, что сопровождается выделением тепла. В свою очередь образовавшиеся атомы и молекулы, в результате взаимодействия между собой, могут образовывать кластеры [23].

Таким образом, в целом, водород может захватываться в сильно деформированных областях вокруг устьев трещин, дислока-

ций, в целом ряде мест, где его влияние снижает механическую прочность металла. Вне области пластически деформированного материала за начальной границей зоны стружкообразования концентрация дефектов значительно снижается и уменьшается в ней содержание водорода. При выходе точек деформируемого тела из зоны контакта с поверхностями инструмента материал сохраняет структуру, образовавшуюся под влиянием водорода в подрезцово-вой части пластически деформированного тела. Следовательно, в зоне стружкообразования впереди режущей кромки инструмента находится уже пластически деформированный слой материала, структура которого сформирована действием внешнего механического усилия и водорода. Эта область охватывает как срезаемый слой, так и часть заготовки, находящейся за линией среза, которая будет деформирована и разрушена при новой встрече с клином инструмента. Это означает, что фактически в зону стружкообразования поступает материал, свойства которого отличаются от свойств заготовки.

В реакционной зоне осуществляется также направленное перемещение заряженных частиц к вершине трещины и в сторону инструмента. Этот процесс становится возможным в связи с тем, что перед вершиной микротрещины в области пластически деформируемого металла концентрируется большое количество различных дефектов. Такие дефекты затрудняют движение электронов в кристаллической решётке и являются их ловушками. Вследствие этого в пластически деформируемой области перед устьем трещины наблюдается повышенная концентрация электронов. Полярный эффект наблюдается также в связи с деформацией решётки вокруг атома водорода. Следовательно, область материала, где происходит перестройка и разрыв сил связей между атомами, приобретает предельно сконцентрированный отрицательный электрический заряд. Вследствие этого из образовавшейся плазмы частицы водорода, обладающие положительным электрическим зарядом, перемещаются в сторону отрицательного, т.е. в очаг разрушения, а частицы  $H^-$  двигаются в сторону положительного заряда к инструменту. Положительный заряд инструмента приобретает в связи с тем, что электроны с клина инструмента стекают в стружку, как более нагретую область материала.

Таким образом, реакционную зону можно представить как естественно созданный в процессе резания реактор, в котором поступающая в его пространство среда подвергается комплексному воздействию сопровождающих процесс резания различных физико-химических процессов и явлений. Кроме этого, в результате действия положительной обратной связи между химическим процессом и механическим разрушением, происходит ещё и самоускорение химических реакций.

#### 4. ВОЗМОЖНЫЕ ФОРМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ ВОДОРОДА С МЕТАЛЛОМ

Тот факт, что простейший из всех химических элементов водород играет решающую роль в изменении механических свойств металла при его разрушении в любой технологической углеводородной поверхностно-активной жидкости, ставит задачу дальнейшего изучения закономерностей его влияния на процессы деформации и разрушения. Такие исследования представляют исключительное значение как при разработке разнообразных способов, в которых по технологическому процессу необходимо преодолевать межатомное сцепление твёрдых тел, так и в создании методов защиты металлических конструкций от негативного влияния водорода.

Взаимодействие протонов  $H^+$  с металлом в области его разрушения — сложный процесс, включающий различные химические реакции, происходящие на внешних и внутренних поверхностях, на границах зёрен и субзёрен, взаимодействие водорода с дислокациями, атомами твёрдого тела, неметаллическими включениями и др. Например, при взаимодействии протонов с ионами металла могут протекать реакции, которые вызывают или не вызывают структурные изменения, не приводящие к образованию химических соединений на внутренних поверхностях и реакции с образованием этих соединений, а также реакции, при которых на внутренних поверхностях образуются молекулы химического соединения, тут же переходящие в газовую фазу [15].

При механической обработке резанием различные контактные взаимодействия электрически активных частиц водорода с электрически активной реальной структурой металла, образующейся в процессе деформации и разрушения, происходят по всему объёму упруго-пластически деформируемого слоя металла перед вершиной трещины. Характер проявления таких процессов имеет свои особенности, и он связан с различиями во взаимодействии водорода с реальной структурой материала, изменяющейся на всех стадиях его деформирования и разрушения. Вместе с тем, разнообразие этих взаимодействий и форма их проявления приводят, в конечном счёте, к одинаковому результату — облегчению процессов деформирования и разрушения. Например, выделяющаяся тепловая энергия при взаимодействии водорода с металлом оказывает влияние на процессы деформации и разрушения аналогично механическим нагрузкам, т.е. способствуют облегчению их протекания [24]. Вследствие взаимодействия водорода с предварительно введёнными в металл атомами растворённых в нём элементов, частиц выделений, твёрдых фаз и сидячих дислокационных петель устраняются препятствия движению

дислокаций, снижая тем самым уровень структурного упрочнения [24, 25]. Такие процессы способствуют увеличению скорости перемещения дислокаций и облегчают, либо вообще устраняют энергетические затраты на их выход на внутренние поверхности, т.е. увеличивают скорость пластической деформации [23].

Следует различать контактные взаимодействия протона с поверхностью металла, с прилежащим к ней слоем, т.е. в переходной области, а также в ультрамикроскопических областях тела непосредственно в зоне преодоления сцепления между атомами. В общем виде такие взаимодействия уже были рассмотрены. Здесь мы остановимся на переходной области от поверхности в объём и пластически деформируемым материалом перед острием трещины, где происходят перестройка и разрыв сил сцепления.

При «входе» протонов в твёрдое тело они диффундируют через переходную область, между поверхностью и объёмом металла. Вследствие этого в переходной области образуется новая газовая смесь, состоящая из электронов проводимости и положительно заряженных частиц водорода, в которой электроны оказываются окружёнными «облаком» положительного заряда. Результирующая величина такого образования будет превышать электронный заряд и поэтому электрон, вместе с окружающим его «облаком» положительного заряда, будет притягиваться к другому свободному электрону [20]. Электроны проводимости и протоны фактически становятся «привязанными» друг к другу и под действием внешнего электрического поля продолжают совместное перемещение вдоль срезаемого слоя. Таким образом, в переходной области создаются условия для проявления известного эффекта электронного «ветра» [20], благодаря чему скорость перемещения водорода будет значительно превышать скорость процесса разрушения. Такое предположение подтверждено следующими экспериментальными данными.

Проводилось сверление стали в воде и в воде с добавкой (1,5%) латекса поливинилхлорида [11]. Полученные отверстия рассверливали на воздухе сверлом, диаметр которого на 1 мм превышал диаметр начального отверстия и их поверхности анализировались. Для обнаружения водорода в материале применялся метод температурно-программируемого нагрева образцов, помещённых в вакуумируемый объём с одновременной масс-спектроскопической регистрацией выделяющегося водорода [11]. Было установлено, что масс-спектрометрический сигнал, характерный водороду, давали образцы как после сверления в воде, так и в воде с добавкой полимера. Однако пик сигнала водорода при сверлении в воде с полимером многократно превышал пик сигнала водорода, который давали образцы после сверления в воде без полимера, что свидетельствовало о химических преобразованиях поли-

мера, содержащегося в воде, с образованием большой концентрации водорода. В спектре образца после рассверливания на воздухе также обнаружился пик водорода, хотя и с меньшей интенсивностью равной 10% от исходного значения. Полученные результаты доказывают высокую скорость диффузии водорода в пластически деформируемой области металла.

Следует отметить, что увлечение протонов электронами проводимости настолько велико, что положительно заряженные ионы водорода двигаются в сторону анода, против поля, подобно частицам с отрицательным зарядом [13]. Такая диффузия протекает со скоростью коллективного перемещения, которая уменьшается по сравнению со скоростью перемещения одних электронов в  $(m_{H^+}/m_{e^-})/2$  раз. Даже при том, что масса протона в 1836 раз больше массы электрона, и при одинаковом ускоряющем напряжении линейная скорость протона, хотя в 43 раза и меньше скорости электрона, однако она всё же значительно превышает скорость роста трещины. Следовательно, при резании в полимерсодержащей СОЖ водород своевременно поступает к вершине трещины и в объём материала перед её острием, взаимодействуя с вновь образующийся реальной структурой металла.

Параллельно этому процессу протоны, под влиянием электрического поля, проходят свободно сквозь идеально правильную кристаллическую решётку, без рассеяния на узлах [15]. Такая решётка не оказывает сопротивление току ионизации. Однако рассеяние протонных волн и связанное с ним сопротивление материала их перемещению всё же возникает, если в кристаллической решётке существуют центры рассеяния — искажения правильности кристаллической решётки, а также поры, границы, примесные атомы и другие дефекты. Поскольку все реальные твёрдые тела содержат точечные, линейные или поверхностные дефекты, которые представляют собой объёмные ловушки для водорода [23], то в процессе амбиполярной диффузии, из потока совместно перемещающихся электронов и водорода, последний будет захватываться дефектами, т.е. объёмными ловушками [23]. Процесс захвата становится возможным, когда состояние атомов металла позволяет удерживать протоны своим электрическим полем, которое превышает силу внешнего электрического поля. Большинство исследователей считает, что энергия захвата достаточно большая и составляет несколько десятых электрон-вольта, что значительно превышает силу электронного «ветра» [23].

Известно, что из всего многообразия ловушек водорода наиболее эффективными являются поры, которые образуются в результате взаимодействия протонов между собой, либо в связи с кластеризацией вакансий, либо как результат механической, термической, радиационной и других видов обработки металла [20].

Конструкционные материалы даже в исходном состоянии содержат поры, которые имеют технологическое происхождение. Общий объём пор может достигать десятков процентов объёма материала [24]. Резонно предположить, что наличие пор может существенно влиять не только на способность материала накапливать, но и пропускать водород. Такое предположение обосновывается тем, что достигая поверхности поры, протоны водорода рекомбинируют с другими протонами или с электронами проводимости и могут проникать внутрь полости, накапливаться в виде молекулярного газа, а затем диссоциировать на её поверхности и обратно растворятся в материале. Поэтому количество водорода в полости будет определяться двумя потоками через её поверхность — потоком десорбции из материала в полость и потоком адсорбции из полости на поверхности материала [23, 26]. В процессе резания благодаря непрерывности амбиполярной диффузии водорода, в порах может происходить накопление водорода.

Следовательно, имеются все основания полагать, что в процессе резания в системе металл–водород имеются два вида объёмных ловушек: ловушки в которых возможно накопление водорода (кластеры, поры, т.е. объёмные дефекты) и ловушки, которыми водород захватывается, но не накапливается (границы зёрен и субзёрен, вакансии, примесные атомы, дислокации, т.е. точечные и линейные дефекты).

Таким образом, на первой стадии взаимодействия протона с дефектом происходит быстрый перенос одного электрона с электронной оболочки атома железа и образование атома водорода, т.е. реализуется известная уникальная способность протона поляризовать электронные оболочки взаимодействующих с ним атомов железа. В результате деформации электронного облака атома железа уменьшаются силы связи между его атомами, а такие групповые взаимодействия отразятся на энергозатратах на разрушение металла.

Образовавшийся в результате рекомбинации протона атом H, являясь электрически нейтральным, скорее всего, будет, внедряться в межатомные пространства решётки, а также замещать в ней вакантные места. В связи с этим, каждый внедрённый атом водорода может вызывать смещение атомов металла из их равновесных положений, и возникающие искажения кристаллической решётки будут приводить к целому ряду изменений физических свойств и снижению прочности металла [23, 27]. Например, комплексное влияние водорода, в результате его взаимодействия с атомом железа вызывает увеличение напряжений, составляющих 8–10 кг/мм<sup>2</sup>, и по порядку величин приближается к прочностным характеристикам железоуглеродистых сплавов [15].

В этой связи следует также отметить, что даже один атом  $\gamma$ -

железа связывает до 5 протонов водорода [23]. Благодаря значительным электростатическим силам взаимного притяжения происходит «захват» водорода, то есть в этом случае способность атома железа удерживать валентный электрон слабее способности протона водорода присоединить электрон. В результате протон водорода присоединяет электрон и образует атом ( $H^+ + e^- \rightarrow H$ ), а реакция проходит с выделением тепловой энергии, составляющей примерно 100 ккал/моль. В дальнейшем реакция проходит по следующей схеме:  $H + H_2 \rightarrow hv$ ;  $2H + Fe \rightarrow H_2 + Fe^* + hv$ ,  $Fe + H_2 \rightarrow Fe + H + H + hv$  и т.д. Причём, процессы, протекающие от возникновения первичных ионов до образования новых, а также молекулярных продуктов и свободных радикалов, протекают с выделением тепла и завершаются всего за  $10^{-5}$  сек [12].

Общепризнанной является точка зрения, что пластическая деформация и фазовые превращения становятся возможными и ускоряются за счёт движения дислокаций [10]. Следовательно, от того в какой степени и как водород будет влиять на перемещения дислокации в том или ином кристалле, в значительной мере зависит предел его упругой и пластической деформации, а также напряжение, приводящее к разрушению кристалла.

По вопросу механизма влияния водорода на движение дислокаций проводился и проводится целый ряд специальных исследований и в большинстве предложенных гипотез и теорий роль водорода в одних и тех же процессах и явлениях трактуется по-разному в зависимости от развиваемых авторами концепций [3, 8, 11–14, 28].

Так, например, сторонники механизма взаимодействия водорода с дислокациями, построенного на теории хрупкого разрушения [3, 28], утверждают, что присутствие водорода приводит к увеличению хрупкости всех без исключения металлов [3, 14, 15]. В тоже время в работах [9, 10, 11] показано, что водород может разблокировать дислокации и облегчать пластическое течение металла. Можно привести и другие примеры, когда неоднозначно трактуются механизмы протекания процессов, приводящих на конечной стадии разрушения к одинаковым результатам.

Как уже отмечалось, химические реакции исходной поверхностно-активной среды в зоне резания протекают с выделением большого количества тепловой энергии. С увеличением числа участвующих в реакциях веществ интенсивность диссоциируемого тепла возрастает, в результате чего повышается локальная температура в микрообъёме обрабатываемого материала. Следовательно, в процессе резания различные взаимодействия водорода, как между его активными частицами, так и с деформируемым металлом, сопровождаются своеобразными тепловыми микровзрывами, приводящие к «групповому» тепловыделению. Та-

кие микровзрывы, сопровождаемые выделением тепла, приводят к увеличению внутренней энергии системы, что будет способствовать снижению суммарной энергии, затрачиваемой на разрушение твёрдого тела. Подобные тепловые явления способствуют также образованию зародышевых разрывов сплошностей — субмикротрещин и ускоренному росту трещин уже имевшихся в материале, что согласуется с известной теорией Борна, в которой механическое разрушение рассматривает как плавление, вызванное действием внешних сил [17].

Водород взаимодействует не только с электронами и различными линейными дефектами кристаллической решётки. Протоны могут захватываться и взаимодействовать с объёмными дефектами — постоянными примесями, легирующими элементами, неметаллическими включениями и др. Например, установлено [15], что водород с примесями образует соединения  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{P}_5\text{H}_4$  и др. Кроме этого, водород может взаимодействовать с углеродом, находящимся в растворе ( $4\text{H} + \text{C} = \text{CH}_4$ ), так и углеродом в составе карбидов, разрушая их ( $4\text{H} + \text{Fe}_3\text{C} = 3\text{Fe} + \text{CH}_4$ ). При этом образуется тепловой эффект, составляющий соответственно примерно 20 и 34 ккал/моль [15].

Присутствующие в стали неметаллические включения (силикаты, глинозём, кремнезём, нитриды титана) также являются ловушками водорода и его взаимодействия с включениями приводят к образованию коллекторов, хрупких химических соединений и других различных концентраторов напряжения [12]. Все эти реакции также происходят с образованием тепловой энергии.

В связи с этим имеются все основания полагать, что основная роль в облегчении процессов деформаций и разрушения металлов в СОТС принадлежит водороду, входящему в состав технологической среды, взаимодействие электрически активных частиц которого с реальной структурой деформируемого металла приводит к выделению тепловой энергии. Следовательно, протоны водорода изменяют прочность материала, непосредственно взаимодействуя с атомами металла, и косвенно за счёт тепловой энергии, образующейся вследствие их рекомбинации.

В целом, таким образом, каждый из отдельно рассмотренных процессов контактного взаимодействия электрически активных частиц водорода с реальной электрически активной структурой материала, образующейся в момент его разрушения, а также инициируемые ими вспышки тепловой энергии сопровождаются различными микромасштабными изменениями физико-механических свойств металла. Комплексное влияние этих процессов приводит к макромасштабным изменениям и облегчению макропроцессов деформации и разрушения металла.

Степень влияния каждого из отдельных механизмов зависит от

состава СОТС, физико-механических свойств обрабатываемого материала, а также от режима его механической обработки, контролирующего эффективность ионизаторов и термоэлектродвижущую силу (ТЭДС). Здесь важно отметить, что перечисленные факторы обуславливают только возможность протекания предлагаемых механизмов в системе металл-водород. В практическом значении этих взаимодействий важную роль играет скорость химического превращения исходной поверхностно-активной среды в радикально-активную, отчего во многом зависит конечный результат действия среды, т.е. её эффективность. Как было показано, на микроскопическом уровне теория строения атомов и молекул и их взаимодействия может дать заключение о возможности и скорости элементарного акта химического взаимодействия. Однако в рассматриваемом примере, — механической обработке металла резанием в СОТС, — огромное влияние на скорость химических реакций имеют физические факторы: большие массы реагирующих веществ, теплоотвод через поверхности реакционной зоны, скорость подвода реагентов извне, уровень электромагнитного поля в системе станок-инструмент и др. Очевидно, что ответ на эти вопросы может быть получен будущими исследованиями.

## **5. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ МЕТАЛЛА ПРИ ПАРАЛЛЕЛЬНОМ ХОДЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА И ВОЗДЕЙСТВИЯ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ**

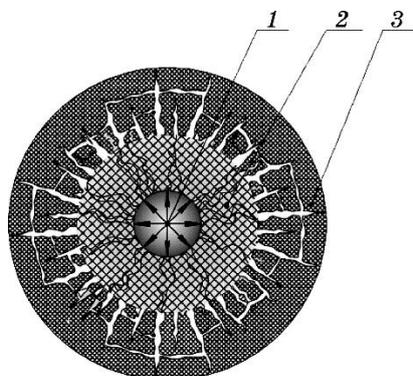
Развитие представлений о механизме влияния водорода на процесс резания (или вообще на разрушение) осуществляется путём выявления роли водорода на различных стадиях проявления отдельных механизмов процесса разрушения в локальной области перед кончиком трещины, начиная от развития упругой деформации до распространения разрушающей трещины.

Характер разрушения металла в условиях резания, когда резец при большой скорости рабочего движения в результате высокого контактного давления лезвия срезает лишь незначительный слой материала, существенно отличается от характера разрушения при статических или динамических стандартных механических испытаниях. Это различие связано с тем, что физические условия разрушения материала при резании характеризуются значительно более высокими значениями параметров, чем у большинства других процессов, сопровождаемых деформацией. Например, при резании, в зоне пластической деформации действуют большие сжимающие напряжения, которые препятствуют разрыву материала, несмотря на то, что относительная деформация превосходит значение, при котором разрушается материал при растяжении [22].

Специфические условия, в которых происходит процесс разрушения при резании, дают основание полагать, что в этом случае должна наблюдаться внешняя аналогия нарастания механических напряжений в теле со взрывом заряда взрывчатого вещества [15]. В том и другом случаях имеется импульс давления, создающий разрывающее напряжение, упругую и пластическую деформации, нарастающие с большой скоростью только в отдельных участках материала (рис. 2). Вместе с тем, в отличие от взрыва, при резании давление резца вызывает сложное распределение внутренних сил.

При вдавливании клина инструмента в заготовку начинается распространение волны сжатия, идущей с большой скоростью. После достижения максимума волн, в материале достигается максимум деформации, и в результате скольжения слоёв материала друг относительно друга появляются трещины, идущие от центра радиуса закругления острия лезвия. При удалении от центра напряжения сжатия уменьшаются, и разрушение тела прекращается. Однако, после прохождения волны сжатия, под действием сил упругости сместившиеся слои возвращаются к центру, возникают напряжения растяжения, в результате которых в металле появляются кольцевые трещины (рис. 2). Таким образом, в непосредственной близости к острию клина происходит измельчение и дробление материала.

Как известно, идеально, вокруг трещины возникает ряд областей, причём каждая из них даёт граничные условия для следующей. На больших расстояниях, когда действуют приложенные напряжения номинальной величины, материал находится в упругой области. Ближе к вершине трещины растёт концентрация



**Рис. 2.** Распределение трещин после теплового удара: 1 — зона вспышки химического превращения, 2 — зона раздавливания материала, 3 — распределение трещин в зоне растрескивания [29].<sup>2</sup>

напряжений. Ещё ближе имеется пластическая область. Наконец, следует область, где материал становится неоднородным, сначала вследствие границ зёрен, а затем субзёрен, дислокаций и атомов [24].

Влияние протона на эти различные этапы процесса разрушения обусловлено его взаимодействием с реальной структурой металла, что сначала будет отражаться на реакции материала в связи с наличием (или вновь зарождением) в нём острых трещин в присутствии водорода, а затем и на окончательной форме проявления этих эффектов — существенном снижении суммарных сил, действующих на срезаемый слой. Как было показано в предыдущем разделе, в системе металл–водород существует многообразие процессов взаимодействия водорода с реальной металлической структурой, возникающей при данном варианте разрушения, что в конечном совокупном результате оказывает влияние на степень снижения механических свойств металла. В зависимости от специфики интенсивности потока протонов, конкретной взаимодействующей системы и внешних, накладываемых на эти процессы, условий, в которых они протекают, облегчение процессов деформации и разрушения металла под влиянием водорода может иметь либо незначительное, либо, наоборот, преимущественное или даже исключительное развитие.

Разрушение металла при резании, в основном, носит квазихрупкий характер. Поэтому когда вскрытие быстрой трещины происходит вследствие прямого разрыва связей в её устье, что характерно при хрупком разрушении, основное влияние на изменение прочности материала будут оказывать поверхностные процессы взаимодействия с водородом. И, наоборот, когда преобладает пластический характер разрушения, возрастает влияние протонов в объёме металла в зоне максимальной концентрации напряжений у вершины трещины. Следовательно, если скорость энергоподпитывания трещины может быть настолько велика, что компенсирует затраты на пластическую деформацию, то разрушение, будет обладать всеми видимыми особенностями хрупкого разрушения. В этом случае решающее влияние на рост трещины, а значит и на энергозатраты процесса резания, будут оказывать поверхностные процессы взаимодействия водорода с металлом на кончике трещины. Поэтому при механической обработке резанием в водородосодержащих средах высокопрочных, закалённых сталей влияние поверхностных процессов взаимодействия среды становится более заметным.

То обстоятельство, что при разрядке протона происходят тепловые микровзрывы, в результате чего в атомных группировках металла температура может значительно превышать температуру его плавления, находит подтверждение в теории неравновесных

состояний и термодинамических флуктуаций, а также согласуется с известными данными о влиянии на фазовые и структурные превращения кратковременного (импульсного) нагрева железоуглеродистых сплавов, находящихся в метастабильных состояниях [30].

Согласно существующим представлениям на атомно-молекулярном уровне, основным фактором процесса разрушения является тепловое движение. Поскольку разрывы сил связей локализованы в основном в местах концентраций напряжений разного происхождения, но главным образом в микрообластях, прилегающих к вершинам трещин, то механизм разрушения твёрдого тела следует связывать с совместным действием на связи тепловых колебаний и напряжений [31]. Известно, что вследствие тепловой вспышки, образующейся в результате рекомбинации протона, увеличиваются фонон-атомные взаимодействия атомов, которые могут приобретать кинетическую энергию, достаточную для разрыва связи [30]. Таким образом в общем балансе энергетических затрат на разрыв межатомных связей металла происходит существенное снижение механической составляющей, поскольку в большинстве случаев образующаяся дополнительная тепловая энергия практически совпадает с энергией химической связи. В дальнейшем квазинезависимые акты разрыва отдельных связей, локализованные в зоне 1 на рис. 2, в определённых условиях становятся объёмными и повышают температуру в месте отделения частиц металла от поверхности заготовки. Во многих случаях эта температура может значительно превышать температуру плавления материала. В связи с этим можно считать, что процесс локализованной пластической деформации, доведённой до разрушения, а затем и потери устойчивости твёрдого тела вызван параллельным ходом термической и механической энергии.

Таким образом, в проблеме механоплазменного эффекта особое место занимает тепловой импульс передаваемый металлу вследствие рекомбинации протона.

В практическом значении эффективность проявления механоплазменного эффекта, а значит, и снижения энергосиловых затрат на резание, будет зависеть от следующих факторов: 1) скорости образования и поступления углеводородной газовой смеси в реакционную щель, её концентрации и состава; 2) скорости химического превращения газовой смеси в водородную плазму; 3) скорости и вектора диффузии ионизированного водорода как к вершине трещины разрушения, так и непосредственно в зону преодоления сцепления между атомами.

Чрезвычайно важную роль в проявлении механоплазменного эффекта играет состав исходной поверхностно-активной среды (СОТС), поскольку от свойства химических соединений и ве-

ществ, входящих в состав СОТС, во многом зависит возможность возникновения плазменного эффекта и степень его проявления.

Представления о физико-химической природе активации исходной среды до плазменного состояния, вызывающего механо-плазменный эффект подтверждаются не только современными теоретическими работами в смежных научных областях, но и известными практическими результатами их использования. Так, например, если ввести в поток ионизированного водорода металлическую пластинку, то её поверхность быстро расплавится и образуется сварочная ванна. По измерениям и теоретическим расчётам температура пламени в этом случае составляет около 3700°C. На этом принципе разработан промышленный способ «атомно-водородная сварка». Получила распространение также технология плазменной резки металла, когда узкий поток ионизированного водорода направляется на металл, расплавляя его в тонком слое.

В целом, таким образом, механическое воздействие на металл, обрабатываемый с применением СОТС, сопровождается химические превращения среды с образованием водородной плазмы (плазменный эффект), различные взаимодействия которой с реальной структурой металла вызывают значительное облегчение процессов деформации и разрушения. В этом случае особое значение приобретают тепловые процессы, которые способны не только привести к оплавлению материала, но и, когда плотность плазменного пучка недостаточна, отдельными тепловыми импульсами и высокой скоростью их приложения способны в определённых условиях приводить к возникновению структурных изменений, больших напряжений и охрупчиванию материала [12]. Кстати сказать, процессы влияния локальных тепловых вспышек в стали на изменения её свойств практически не изучены. Тем не менее, известны исследования по влиянию скоростного нагрева на образование аустенита [30]. Авторами этих исследований было установлено, что, когда тепловая энергия создаётся непосредственно в реагирующем объёме, а не поступает к нему из периферийных областей за счёт теплопроводности, формирование структур в этом объёме происходит в полном соответствии с механизмом фазовых превращений, при подводимой тепловой энергии путём теплопроводности. Вероятно, импульсная вспышка тепловой энергии в зоне разрушения при резании в полимерсодержащей СОЖ приводит к аналогичным результатам, полученным при скоростном электронагреве.

Необходимо также отметить, что после выхода заготовки из зоны разрушения может происходить отпуск слоёв закалённой стали, различные фазовые превращения углеродистого мартенсита, релаксация напряжений закалённой и отпущенной стали, что

существенно влияет на резание металла.

Таким образом, можно полагать, что выяснение природы влияния импульсного теплового нагрева, возникающего в процессе резания в СОТС, может привести не только к более полному пониманию механизма процессов разрушения, но и к обоснованию новых методов упрочнения обрабатываемых деталей в процессе резания путём МПО.

Суммируя изложенные результаты важно отметить, что повышение температуры в зоне резания, в связи с взаимодействиями водорода с деформируемым металлом, будет способствовать:

- увеличению кинетической энергии атомов, в связи с чем ускоряется перемещение точечных дефектов и создаются условия для перераспределения дислокаций и уменьшения их количества;
- облегчению процесса скольжения кристаллов;
- освобождению дислокаций от примесных атмосфер, что снизит напряжение трения кристалла, а, следовательно, и напряжение, необходимое для начала движений дислокаций;
- увеличению скорости перемещения дислокаций;
- усилению интенсивности силовых полей атомов металла, способствующих втягиванию протона в электронные оболочки ионов железа вплоть до самых глубоких уровней;
- увеличению концентрации водорода в ловушках, что может привести к образованию кластеров и их возможному переходу в атомарно острую трещину;
- изменению характера разрушения металла в связи с тем, что межкристаллические связи могут оказываться слабее самих зёрен, и разрушение в этом случае происходит по границам зёрен, а не внутри их.

Важно отметить, что эффективность механоплазменной обработки подтверждается результатами промышленных испытаний при формообразовании металла не только резанием, но и всеми другими видами механической обработки металла (резанием, давлением, при шлифовании и полировании), а также шлифовании и полировании силикатных стёкол, резании полупроводниковых материалов, бурении горных пород, измельчении силикатных систем и др. [11].

Например, при МПО суммарные энергетические затраты даже с увеличением параметров резания снижаются до 40% с одновременным увеличением износостойкости инструмента более чем на порядок. При этом выдерживается заданная точность, улучшается чистота обработанной поверхности, повышается эксплуатационная долговечность изделий. Так, предел усталости стали 9ХС на воздухе после механоплазменной обработки увеличивается на 20%, а предел коррозионной усталости — на 40%. Усилие волочения проволоки 1Х18Н9Т в полимерсодержащей смазке с

диаметра 46 мкм на диаметр 44 мкм снижается примерно в 10 раз при одновременном увеличении скорости волочения в 4,5 раза. При этом увеличивается износостойкость алмазного инструмента, улучшается качество продукции. Производительность станков для изготовления стальных труб методами продольной и поперечной холодной прокатки увеличивается на 20–25% при добавлении в применяемую смазку полимера. Результаты работы на 5 буровых установках при бурении с применением обычно применяемой смеси гудронов, а также в этой же среде, но с полимерной добавкой показали, что, когда реализуется МПО, технико-экономические показатели улучшаются: средний расход мощности снизился в 2 раза; при этом механическая скорость бурения возросла на 20%, проходка на одну коронку увеличилась на 3,2 м/час, а удельный расход алмазов уменьшился на 25% [11].

Данная статья ограничена рассмотрением только основных взаимодействий в системе металл–водород, ведущих к изменению, в основном, механических свойств металла. Дальнейшее выявление роли отдельных механизмов таких взаимодействий на фоне физико-химических процессов, возникающих в результате разрушения металла, — необходимый шаг к сознательному изменению его свойств с целью получения нужных критических параметров и созданию высокоэффективных способов механической обработки твёрдых тел.

## 6. ВЫВОДЫ

Предложен механизм облегчения деформации и разрушения металла в процессе резания в поверхностно-активных смазочно-охлаждающих технологических средствах, содержащих различные растворимые и эмульгированные компоненты.

Установлено, что обратимое (адсорбционное) взаимодействие тела с технологической средой не оказывает заметное влияние на энергосиловые параметры резания. Такие среды незначительно уменьшают работу, затрачиваемую на процесс резания, вследствие снижения силы трения по передней и задней поверхностям инструмента.

Установлено, что основное снижение энергосиловых параметров при резании металла в СОТС вызвано контактными взаимодействиями частиц водорода, обладающих положительным электрическим зарядом, с новой электрически активной реальной структурой тела, возникающей вследствие механического процесса.

На основании обобщения исследований, посвящённых различным физико-химическим явлениям наблюдаемых в твёрдых те-

лах в процессе разрушения, предложена модель активации поверхностно-активного технологического средства вплоть до образования водородной плазмы. Показано, что активация исходной водородосодержащей среды инициируется и протекает вследствие следующих физико-химических процессов:

— теплового разложения водородосодержащих соединений и веществ на горячих поверхностях стружки и инструмента, что вызывает образование углерода и водорода в атомарной и другой активной форме (радикалы, ионы, ион-радикалы), а также гомологического ряда алифатических предельных углеводородов;

— контактных взаимодействий водорода и газовой смеси с электрически активными свежеобразованными поверхностями трещины и реакционной зоны;

— соударения в полости реакционной зоны заряженных частиц между собой, с электронной лавиной, испускаемой из вершины трещины, а также взаимодействия заряженных частиц с нейтральными атомами водорода, что приводит к увеличению степени ионизации газа водорода.

Установлено, что синтез наноматериалов и химических элементов типа водорода, являющихся объектами, вызывающими эффекты облегчения деформации и разрушения при резании в СОТС, осуществляется в щелевом пространстве между клином инструмента и вершиной трещины. Показано, что свойства элементарных частиц отличаются от свойств свободных атомов или молекул чрезвычайно высокой химической активностью.

Установлено, что исключительно важная роль в щелевом пространстве принадлежит трещине. Она играет роль спускового устройства, включающего в работу в момент роста трещины все химические процессы, и контролирует возможность и эффективность МПО.

Показано, что эффекты, связанные с влиянием  $H^+$  на механические свойства металла, многообразны в своих микроскопических проявлениях, однако в конечных макроскопических результатах они всегда вызывают облегчение процессов деформации и разрушения и снижение энергозатрат на процесс механической обработки.

Основную роль в облегчении процесса резания в поверхностно-активных технологических средах играет тепловой эффект, возникающий вследствие контактных взаимодействий положительно заряженных частиц водорода с реальной электрически активной структурой твёрдого тела, образующейся в ходе механического процесса.

Улучшение обрабатываемости металла в СОТС вызвано совместным действием внешней механической и дополнительной внутренней тепловой энергии.

Образование плазмы возможно при наличии в СОТС высокомолекулярного соединения определённого состава и концентрации.

Показано, что при МПО возможно программируемое насыщение обработанной поверхности легирующими элементами.

Подтверждена практическими результатами возможность использования механоплазменного эффекта в нанотехнологии обработки деталей машин с одновременным повышением их эксплуатационной долговечности, а также других твёрдых тел путём введения в состав СОТС высокомолекулярного соединения, например полиэтилена или поливинилхлорида, которые при низкой энергии активации пиролиза дают высокий выход водорода в различных активных формах.

В заключение отметим, что сегодня интенсификация промышленного производства, как никогда прежде, требует эффективной помощи науки и внедрения её достижений в практику. Важность поставленной в статье научно-технической проблемы и экономический эффект, который может быть получен от её решения, приводят также к постановке новых научных задач, решение которых должно привести к созданию комплексного процесса формообразования металлических изделий, обеспечивающего возможность в одном технологическом цикле осуществить механическую, физико-химическую и термохимическую обработку.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Ребиндер, Э. С. Липман, *Исследования в области прикладной физико-химии поверхностных явлений* (Москва: ОНТИ: 1936), с. 225.
2. В. И. Лихтман, Е. Ф. Щукин, П. А. Ребиндер, *Физико-химическая механика* (Москва: Изд. АН СССР: 1962).
3. Eu. D. Shcukin and A. S. Zelenev, *Physical-Chemical Mechanics of Disperse Systems and Materials* (London–New York: CRC Press: 2016); <https://doi.org/10.1201/b19054-11>.
4. Е. Д. Щукин, В. И. Савенко, А. И. Малкин, *Лекции по физико-химической механике* (Москва: Изд. NOBEL PRESS: 2015).
5. E. D. Shcukin, *Nucleation and Crystal Growth in Cements. Encyclopaedia of Colloid and Interface Science* (Ed. T. Tadros) (Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag: 2013), p.783.
6. E. Shcukin, *Physical-Chemical Mechanics of Solid Surfaces. Encyclopaedia of Surfaces and Colloid Science Edition* (New York: Taylor and Francis: 2012), p. 1.
7. Г. В. Карпенко, Р. И. Крипякевич, *Влияние водорода на свойства сталей* (Москва: Металлургиздат: 1962).
8. Г. В. Карпенко, А. К. Литвин, А. И. Сошко, *Физико-химическая механика материалов*, 4: 87 (1973).
9. В. И. Ткачев, А. К. Литвин, А. И. Сошко, *Проблемы прочности*, 12: 77 (1972).
10. В. С. Федченко, А. И. Радкевич, Л. М. Карвацкий, *Физико-химическая*

- механика материалов* (Киев: Наукова думка: 1976).
11. А. И. Сошко, В. А. Сошко, *Смазочно-охлаждающие средства в механической обработке металла* (Одесса–Херсон: Изд. Олди-плюс: 2008), тт. 1, 2; [https://doi.org/10.26642/tn-2017-2\(80\)-155-159](https://doi.org/10.26642/tn-2017-2(80)-155-159).
  12. А. И. Сошко, В. А. Сошко, *Металлофизика и новейшие технологии*, 1: 117 (2017); DOI: 10.15407/mfint.39.01.0117.
  13. В. А. Сошко, А. И. Сошко, *Механохимическая обработка металлов* (Saarbrücken, BRD: LAMBERT Academic Publishing: 2015); [https://doi.org/10.26642/tn-2017-2\(80\)-160-167](https://doi.org/10.26642/tn-2017-2(80)-160-167).
  14. Б. Б. Чечулин, Л. С. Мороз, *Водородная хрупкость металлов* (Москва: Металлургия: 1967).
  15. Н. А. Галактионова, *Водород в металлах* (Москва: Металлургия: 1967).
  16. Р. Кристи, А. М. Питти, *Строение вещества: введение в современную физику* (Москва: Наука: 1969).
  17. M. Born and R. Furth, *Proc. Comb. Phil. Soc.*, **36**: 454 (1940); <https://doi.org/10.1017/S0305004100021745>.
  18. *Смазочно-охлаждающие технологические средства для обработки металлов резанием: Справочник* (Ред. С. Г. Энтелис, Э. М. Берлинер) (Москва: Машиностроение: 1986).
  19. А. С. Ахматов, *Молекулярная физика граничного трения* (Москва: Наука: 1963).
  20. Т. И. Трофимова, *Курс физики* (Москва: Высшая школа: 2000).
  21. *Физический энциклопедический словарь* (Москва: Наука: 1962), т. 2, с. 279.
  22. В. К. Старков, *Дислокационные представления о резании металлов* (Москва: Машиностроение: 1979).
  23. *Водород в металлах* (Ред. Г. Алефельд, И. Фёлькль) (Москва: Мир: 1981).
  24. Ф. Макклинток, А. Аргон, *Деформация и разрушение материалов* (Москва: Мир: 1970).
  25. В. Д. Кузнецов, *Физика твердого тела. 2-е изд. Т. 1* (при участии В. А. Жданова, Н. Ф. Кунина, Д. Д. Саратовкина) (Томск: Красное знамя: 1937).
  26. А. А. Писарев, Е. Д. Цветков, С. С. Маренков, *Проницаемость водорода через металлы* (Москва: Изд. МИФИ: 2008).
  27. Б. А. Колачев, *Водородная хрупкость цветных металлов* (Москва: Металлургия: 1966).
  28. А. Коттрелл, *Механические свойства новых материалов: Сборник* (Москва: Мир: 1966), с. 267.
  29. А. А. Воробьев, Г. А. Воробьев, *Электрический пробой и разрушение твердых диэлектриков* (Москва: Высшая школа: 1966).
  30. В. Н. Гриднев, Ю. Я. Мешков, В. И. Трефилов, *Физические основы электротермического упрочнения стали* (Киев: Наукова думка: 1973).
  31. Г. М. Бартнев, Ю. В. Зеленев, *Физика и механика полимеров* (Москва: Высшая школа: 1983).

## REFERENCES

1. P. A. Reh binder and Eh. S. Lipman, *Issledovaniya v Oblasti Prikladnoy*

- Fiziko-Khimii Poverkhnostnykh Yavleniy* (Moscow: ONTP: 1936), p. 225 (in Russian).
2. V. I. Likhtman, E. F. Shchukin, and P. A. Rehbinder, *Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika* (Moscow: Izd. AN SSSR: 1962) (in Russian).
  3. Eu. D. Shcukin and A. S. Zelenev, *Physical-Chemical Mechanics of Disperse Systems and Materials* (London–New York: CRC Press: 2016); <https://doi.org/10.1201/b19054-11>.
  4. E. D. Shhukin, V. I. Savenko, and A. I. Malkin, *Lektsii po Fiziko-Khimicheskoy Mekhanike* (Moscow: Izd. NOBEL PRESS: 2015) (in Russian).
  5. E. D. Shcukin, *Nucleation and Crystal Growth in Cements. Encyclopaedia of Colloid and Interface Science* (Ed. T. Tadros) (Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag: 2013), p.783.
  6. E. Shcukin, *Physical-Chemical Mechanics of Solid Surfaces. Encyclopaedia of Surfaces and Colloid Science Edition* (New York: Taylor and Francis: 2012), p. 1.
  7. G. V. Karpenko and R. I. Kripyakevich, *Vliyanie Vodoroda na Svoistva Staley* (Moscow: Metallurgizdat: 1962) (in Russian).
  8. G. V. Karpenko, A. K. Litvin, and A. I. Soshko, *Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materialov*, 4: 87 (1973) (in Russian).
  9. V. I. Tkachev, A. K. Litvin, and A. I. Soshko, *Problemy Prochnosti*, 12: 77 (1972) (in Russian).
  10. V. S. Fedchenko, A. I. Radkevich, and L. M. Karvatskiy, *Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materialov* (Kiev: Naukova Dumka: 1976) (in Russian).
  11. A. I. Soshko and V. A. Soshko, *Smazochno-Okhlazhdayushchie Sredstva v Mekhanicheskoy Obrabotke Metalla* (Odessa–Kherson: Izd. Oldi-plyus: 2008), vols. 1, 2 (in Russian); [https://doi.org/10.26642/tn-2017-2\(80\)-155-159](https://doi.org/10.26642/tn-2017-2(80)-155-159).
  12. A. I. Soshko and V. A. Soshko, *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*, 1: 117 (2017) (in Russian); DOI: 10.15407/mfint.39.01.0117.
  13. V. A. Soshko and A. I. Soshko, *Mekhanokhimicheskaya Obrabotka Metallov* (Saarbrücken, BRD: LAMBERT Academic Publishing: 2015) (in Russian); [https://doi.org/10.26642/tn-2017-2\(80\)-160-167](https://doi.org/10.26642/tn-2017-2(80)-160-167).
  14. B. B. Chechulin and L. S. Moroz, *Vodorodnaya Khrupkost' Metallov* (Moscow: Metallurgiya: 1967) (in Russian).
  15. N. A. Galaktionova, *Vodorod v Metallah* (Moscow: Metallurgiya: 1967) (in Russian).
  16. R. W. Christy and A. Pytte, *Stroenie Veshchestva: Vvedenie v Sovremennuyu Fiziku* (Moscow: Nauka: 1969) (Russian translation).
  17. M. Born and R. Furth, *Proc. Comb. Phil. Soc.*, 36: 454 (1940); <https://doi.org/10.1017/S0305004100021745>.
  18. *Smazochno-Okhlazhdayushchie Tekhnologicheskie Sredstva dlya Obrabotki Metallov Rezanem: Spravochnik* (Eds. S. G. Ehntelis, Eh. M. Berliner) (Moscow: Mashinostroenie: 1986) (in Russian).
  19. A. S. Akhmatov, *Molekulyarnaya Fizika Granichnogo Treniya* (Moscow: Nauka: 1963) (in Russian).
  20. T. I. Trofimova, *Kurs Fiziki* (Moscow: Vysshaya Shkola: 2000) (in Russian).
  21. *Fizicheskiy Ehntsiklopedicheskiy Slovar'* (Moscow: Nauka: 1962), vol. 2, p. 279 (in Russian).
  22. V. K. Starkov, *Dislokatsionnyye Predstavleniya o Rezanii Metallov* (Moscow:

- Mashinostroenie: 1979) (in Russian).
23. *Vodorod v Metallakh* (Eds. G. Alefeld and J. Völkl) (Moscow: Mir: 1981) (Russian translation).
  24. F. A. McClintock and A. S. Argon, *Deformatsiya i Razrushenie Materialov* (Moscow: Mir: 1970) (Russian translation).
  25. V. D. Kuznetsov, *Fizika Tverdogo Tela. 2<sup>nd</sup> Ed. Vol. 1* (with the assistance of V. A. Zhdanov, N. F. Kunin, and D. D. Saratovkin) (Tomsk: Krasnoye Znamya: 1937) (in Russian).
  26. A. A. Pisarev, E. D. Tsvetkov, and S. S. Marenkov, *Pronitsayemost' Vodoroda Cherez Metally* (Moscow: Izd. MEFhI: 2008) (in Russian).
  27. B. A. Kolachev, *Vodorodnaya Khrupkost' Tsvetnykh Metallov* (Moscow: Metallurgiya: 1966) (in Russian).
  28. A. Cottrell, *Mekhanicheskie Svoystva Novykh Materialov: Sbornik* (Moscow: Mir: 1966), p. 267 (Russian translation).
  29. A. A. Vorobiev and G. A. Vorobiev, *Ehlektricheskiy Proboy i Razrushenie Tverdykh Dielektrikov* (Moscow: Vysshaya Shkola: 1966) (in Russian).
  30. V. N. Gridnev, Yu. Ya. Meshkov, and V. I. Trefilov, *Fizicheskie Osnovy Ehlektrotermicheskogo Uprochneniya Stali* (Kiev: Naukova Dumka: 1973) (in Russian).
  31. G. M. Bartenev and Yu. V. Zelenev, *Fizika i Mekhanika Polimerov* (Moscow: Vysshaya Shkola: 1983) (in Russian).

---

*Kherson National Technical University,  
Berislavs'ke Shose, 24,  
UA-73008 Kherson, Ukraine*

<sup>1</sup> Fig. 1. Schematic representation of the process of formation of hydrogen plasma in the slotted space: (a) the zone of chip formation: 1—billet, 2—zone of plastic deformation, (б) diagram of the plasma flow in the slit space: 1—blank, 2—tool, 3—slit space, 4—the tip of the crack, 5—area of non-uniform material, 6—zone of advanced plastic deformation; (в) scheme of impact ionization as a result of collisions and interactions: 1—electrons with neutral molecules and neutral atoms, followed by the formation of secondary electrons and positive ions, 2—secondary electrons with atoms, 3—positive ions with atoms, followed by the formation of a photon, 4—photon with a neutral atom and its ionization, 5—positive ions with atoms and their ionization, 6—the flow of ions in atoms.

<sup>2</sup> Fig. 2. Crack distribution after thermal shock: 1—the flash zone of chemical transformation; 2—the crush area of the material; 3—distribution of cracks in the cracking zone [29].

*Наукове видання*

# **НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ**

**ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ**

**ТОМ 17**

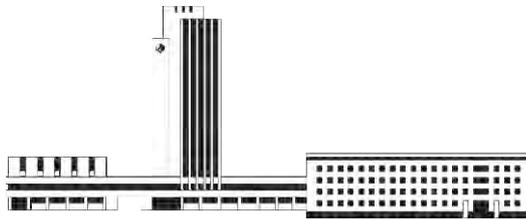
**випуск 3**

**(2019)**

Підписано до друку 12.09.2019. Формат 70×100/16.  
Папір офсетний. Друк різнографічний.  
Ум. друк. арк. 16,58. Обл.-вид. арк. 15,25.  
Наклад 71 прим. Зам. № 3

---

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

Подписной индекс 94919

ISSN 1816-5230

Информация о подписке на сборник научных трудов  
**«НАНОСИСТЕМЫ, НАНОМАТЕРИАЛЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ»**

**Редакция ежеквартального сборника научных трудов  
«НАНОСИСТЕМЫ, НАНОМАТЕРИАЛЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ»**  
(CODEN: NNNAAT; 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 **ГУГКСУ** 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 «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» для РИО

ИМФ 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<sup>б</sup>)

на расчётный счёт № **2530701403786**

МФО **380333**

для «Поставщика» — Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины

НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» для РИО

ИМФ НАНУ

ОСНОВАНИЕ: предоплата 100%

**При этом способе подписки необходимо сообщить редакции сборника по почтовому адресу:**

РИО (№83) ИМФ НАНУ,

бульв. Акад. Вернадского, 36,

03142 Киев, Украина

e-mail: [tatar@imp.kiev.ua](mailto: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 ввне 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<sup>б</sup>)

на расчётный счёт № **2530701403786**, МФО **380333**

НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» для ИМФ НАНУ

«ПЛАТЕЛЬЩИК»:

ОСНОВАНИЕ: предоплата 100%

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

