ISSN 1816-5230

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

ТОМ 17, ВИПУСК 4, 2019



національна академія наук україни

НАНОСИСТЕМИ NANOSYSTEMS НАНОМАТЕРІАЛИ NANOMATERIALS НАНОТЕХНОЛОГІЇ NANOTECHNOLOGIES

«Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології»	♦ 'NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII'
Щоквартальний збірник наукових праць	Quarterly Collected Scientific Transactions

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕҐІЯ		EDITORIAL BOARD			
В. А. Татаренко	головний редактор, члкор. НАН України, д.фм.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	V. A. Tatarenko	Editor-in-Chief, Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine		
Б. М. Мордюк	заступник головного редактора, д.фм.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	B. M. Mordyuk	Associate Editor, Dr. Sci. (PhysMath.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine		
В. В. Лізунов	відповідальний секретар редколегії, д.фм.н., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	V. V. Lizunov	Executive Managing Editor, Dr. Sci. (PhysMath.), G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine		
М. Я. Валах	члкор. НАН України, д.фм.н., проф., Ін-т фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України	M. Ya. Valakh	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Prof., V.Ye. Lashkaryov Inst. of Semiconductor Physics of the N.A.S. of Ukraine		
П. П. Горбик	д.фм.н., проф., Ін-т хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України	P. P. Gorbyk	Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., O.O. Chuiko Inst. of Surface Chemistry of the N.A.S. of Ukraine		
В. О. Зажигалов	члкор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т сорбції та проблем ендоекології НАН України	V. O. Zazhigalov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Inst. of Sorption and Problems of the Endoecology of the N.A.S. of Ukraine		
Б. Зайді	кандидат фізичних наук, факультет наук про матерію, Ун-т Батни 1 Хадж Лахдар, Батна, Алжир	Beddiaf Zaidi	Docteur en Physique, Faculté des sciences de la matière, Université Batna 1 Hadj Lakhdar, Batna, Algérie		
В. Л. Карбівський	д.фм.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	V. L. Karbivskyy	Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine		
В. П. Кладько	члкор. НАН України, д.фм.н., проф., Ін-т фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України	V. P. Kladko	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Prof., V.Ye. Lashkaryov Inst. of Semiconductor Physics of the N.A.S. of Ukraine		
О. А. Кордюк	члкор. НАН України, д.фм.н., с.н.с., Київський академічний ун-т	O. A. Kordyuk	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Sr. Researcher, Kyiv Academic Univ.		
С. О. Котречко	д.фм.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	S. O. Kotrechko	Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine		
М. П. Куліш	члкор. НАН України, д.фм.н., проф., Київський національний ун-т імені Тараса Шевченка МОН України	M. P. Kulish	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Prof., Taras Shevchenko Natl. Univ. of Kyiv of the Ministry of Education and Science of Ukraine		
Б. І. Лев	члкор. НАН України, д.фм.н., проф., Ін-т теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України	B. I. Lev	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Prof., M.M. Bogolyubov Inst. for Theoretical Physics of the N.A.S. of Ukraine		
Є. Г. Лень	д.фм.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	E. G. Len	Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine		
Ю. А. Малєтін	д.х.н., с.н.с., Ін-т сорбції та проблем ендоекології НАН України	Yu. A. Maletin	Dr. Sci. (Chem.), Sr. Researcher, Inst. of Sorption and Problems of Endoecology of the N.A.S. of Ukraine		
В. Б. Молодкін	члкор. НАН України, д.фм.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	V. B. Molodkin	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine		
В. Є. Панарін	д.т.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	V. Ye. Panarin	Dr. Sci. (Tech.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine		
Р. Р. Панчук	д.б.н., Ін-т біології клітини НАН України	R. R. Panchuk	Dr. Sci. (Biol.), Inst. of Cell Biology of the N.A.S. of Ukraine		
В. І. Пехньо	члкор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України	V. I. Pekhnyo	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		
О. Д. Погребняк	д.фм.н., проф., Сумський держ. ун-т МОН України	O. D. Pogrebnjak	Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine		
Ю. І. Прилуцький	д.фм.н., проф., ННЦ «Ін-т біології та медицини» Київського нац. ун-ту імені Тараса Шевченка МОН України	Yu. I. Prylutskyy	Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., NSC 'Inst. of Biology and Medicine' of the Taras Shevchenko Natl. Univ. of Kyiv of the Ministry of Education and Science of Ukraine		
В. А. Прокопенко	д.т.н., с.н.с., Ін-т біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України	V. A. Prokopenko	Dr. Sci. (Tech.), Senior Researcher, F.D. Ovcharenko Inst. of Biocolloidal Chemistry of the N.A.S. of Ukraine		
О. А. Пу∂	д.х.н., проф., Ін-т біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України	O. A. Pud	Dr. Sci. (Chem.), Prof., V.P. Kukhar Inst. of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the N.A.S. of Ukraine		
Т. М. Радченко	д.фм.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	T. M. Radchenko	Dr. Sci. (PhysMath.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine		
П. Є. Стрижак	члкор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України	P. E. Strizhak	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., L.V. Pisarzhevsky Inst. of Physical Chemistry of the N.A.S. of Ukraine		
В. Й. Сугаков	члкор. НАН України, д.фм.н., проф., Ін-т ядерних досліджень НАН України	V. J. Sugakov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Prof., Inst. of Nuclear Research of the N.A.S. of Ukraine		
Л. Ф. Суходуб	члкор. НАН України, д.фм.н., проф., Сумський держ. ун-т МОН України	L. F. Sukhodub	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine		
В. М. Уваров	члкор. НАН України, д.фм.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	V. M. Uvarov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine		
О. М. Файнлейб	члкор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т хімії високомолекулярних сполук НАН України	O. M. Fainleib	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Inst. of Chemistry of Macromolecular Compounds of the N.A.S. of Ukraine		
Д. О. Харченко	д.фм.н., проф., Ін-т прикладної фізики НАН України	D. O. Kharchenko	Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., Inst. of Applied Physics of the N.A.S. of Ukraine		

© Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України (Київ), 2019

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

HAHOCHICTIEMII, HAHOMATIEPIAJIII, HAHOTIEXHOJIOIIII

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ТОМ 17, ВИПУСК 4



РВВ ІМФ КИЇВ — 2019 УДК 536:669

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ / Щоквартальний збірник наукових праць / Том 17, вип. 4. — Київ: РВВ ІМФ, 2019. — XVI с. + 186 с.

У збірнику наведено ориґінальні 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 аналізу нанорозмірних частинок, наномасштабних структур і багатофункціональних наноматеріалів технічного та біомедичного призначення в умовах впливу зовнішніх чинників. Розглянуто особливості технологій одержання, діагностики та характеризації наносистем.

Статті друкуються мовами ориґіналів.

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

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕҐІЯ:

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. Малєтін, 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. 4; 2019 р.

3MICT

Редакційні	Інформація для передплатників	VII
00'яви	Інформація для авторів	IX
	Видавнича етика	XIII
	Gold Nanoparticles for Treatment of Experimental Burns	
	N. VOLKOVA, M. YUKHTA, and A. GOLTSEV	597
	Використання композиції нанорозчинів срібла та молочної кислоти для ветеринарної дезінфекції	
	М. Д. КУЧЕРУК, Д. А. ЗАССКІН, Р. О. ДИМКО	609
	Нові технології ефективного захисту текстилю від	
	мікробіологічних пошкоджень	
	I. А. МАРТИРОСЯН, О. В. ПАХОЛЮК, Б. Д. СЕМАК, О. З. КОМАРОВСЬКА-ПОРОХНЯВЕЦЬ,	
	В. І. ЛУБЕНЕЦЬ, С. А. ПАМБУК	621
	Аналітичний розрахунок умов субмікронного	
	щавлення пласкої поверхні кварцу	
	В. І. ГРИГОРУК, В. І. КАНЄВСЬКИЙ, С.О. КОЛЄНОВ	637
	Влияние микроструктуры изломов бетона на	
	прочность бетонных композитов высокой структурной	
	прочности и плотности	
	А.В.СУМАРЮК, В.Ф. РОМАНКЕВИЧ, И.И.ГУЦУЛЯК,	
	В. В. МИХАИЛОВИЧ, Ю. Т. РОМАН, И. М. ФОДЧУК	649
	Structure and Properties of Piston Rings with Ion-	
	Plasma Multilayer Nanohardening	
	T. S. SKOBLO, O. I. SIDASHENKO, I. E. GARKUSHA,	
	V. S. TARAN, R. M. MURATOV, E. A. SATANOVSKIY,	
	O. K. OLEYNIK, T. V. MALTSEV,	0.01
	V. M. ROMANCHENKO, and O. D. MARTYNENKO	661
	Вуглецеві наноструктури, синтезовані на	
	модернізованій установці ионно-плазмового	
	напорошення типу «рулат»	670
	В. С. ПАНАРІН, М. С. СВАВІЛЬНИИ	079
	Electrochemical Properties of β-Nickel Hydroxide– Carbon Composites	

© Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, 2019

I. M. BUDZULYAK, O. M. KHEMII, O. V. MORUSHKO, D. I. POPOVYCH, Yu. Yu. STARCHUK, and L. S. YABLON Predicting the Substitution of Rare-Earth Elements with Cerium in the Solid Solutions Based on Nanoscale	689
Ln_2SIO_5 (Ln = 10-Lu, Y) E. I. GET'MAN and S. V. BADIO	701
Synthesis and Structure of Thin Y ₂ O ₂ :Eu Films	101
O. M. BORDUN, I. O. BORDUN, I. M. KOFLIUK,	
I. Yo. KUKHARSKYY, I. I. MEDVID, O. Ya. MYLYO,	
and D. S. LEONOV	711
The Effect of the Doping Levels on Urbach Energy of	
the Zinc Oxide Thin Films	717
facine AOUN and Sala BENRAMACHE	(1)
$\Delta $	
$C_{16}Ou_{18}Ou_{16}$ in $Al_{69}Ou_{16}U_{15}$	729
Электрические и фотоэлектрические свойства	120
гетероструктуры CdS/CdMgTe для тандемных	
солнечных элементов	
О. Л. МАСЛЯНЧУК, Т. И. МИКИТЮК, И. М. ФОДЧУК	737
Перспектива використання в сонячній енергетиці Ті-	
вмісних епоксиуретанових композитів	
$J.M. \mathcal{A} \square \mathcal{L} H RO, J.O. BOPOH \square OBA, T.T. AJIEKCEEBA,$	
$1.5. \square EDPICHRO, JI. II. CIEDJIEHRO, A. M. RYPUJIOR, 0.0. EDOBRO$	747
Simulation of Thermal Conductivity of Polymer	141
Nanocomposites. Using Models Based on Thermal-	
Electrical Analogy	
E. A. LYSENKOV	761
Вплив плазмової компоненти на формування	
структури доевтектичного силуміну в процесі	
магнетогідродинамічного перемішування розтопу	
Б. І. ДУ БОДСЛОВ, В. С. ПАНАРІН, Л. В. НАДІРСЬКИЙ В. О. СЕРЕПЕНКО	
Α. Β. ΠΑΓΙΒΟΒΝΝΝ, Β. Ο. ΟΕΓΕΔΕΠΝΟ, Β. Μ. ΦΙΚΟΟΓΗ Ο. Β. ΟΕΡΕΠΕΗΚΟ	773
D. m. FINCCEII, O. D. CEI EALIINO	110

Науковий редактор випуску В. А. Татаренко

Пауловий редактор випуску *Б. А. Топпаренко* 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

Інституту металофізики ім. г. в. курдюмова пАп 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 26.12.2019 р. Формат 70×100/16. Гарн. SchoolBookC. Папір офсет. № 1. Друк різограф.

Адреса редакції «ННН»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдіомова 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

IV ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2019. Т. 17, вип. 4 NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF UKRAINE • G. V. KURDYUMOV INSTITUTE FOR METAL PHYSICS

COLLECTED SCIENTIFIC TRANSACTIONS

NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII

FOUNDED IN OCTOBER, 2003

Volume 17, Issue 4 (2019)

CONTENTS

Editorial	Information for Subscribers	VIII
Announcements	Information for Contributors	XI
	Publication Ethics	XIV
	Gold Nanoparticles for Treatment of Experimental Burns	
	N. VOLKOVA, M. YUKHTA, and A. GOLTSEV	597
	Application of a Composition of Nanosolutions of Silver and Lactic Acid for Veterinary Disinfection	
	M. D. KUCHERUK, D. A. ZASEKIN, and R. O. DYMKO	609
	New Technologies of Effective Protection of Textiles Against Microbiological Damage	
	I.A. MARTYROSIAN, O. V. PAKHOLIUK, B. D. SEMAK, O. Z. KOMAROVSKA-POROKHNIAVETS,	
	V. I. LUBENETS, and S. A. PAMBUK	621
	Analytical Calculation of Conditions for Submicronic Etching of a Flat Surface of Quartz	
	V. I. GRYGORUK, V. I. KANEVSKYI, and S. O. KOLIENOV	637
	Influence of a Microstructure of Fractures of Concrete on Strength of Concrete Composites of High Structural Strength and Density	
	O. V. SUMARIUK, V. F. ROMANKEVYCH, I. I. GUTSULYAK, V. V. MYKHAILOVYCH,	
	Yu. T. ROMAN, and I. M. FODCHUK	649
	Structure and Properties of Piston Rings with Ion- Plasma Multilayer Nanohardening	
	T. S. SKOBLO, O. I. SIDASHENKO, I. E. GARKUSHA, V. S. TARAN, R. M. MURATOV, E. A. SATANOVSKIY, O. K. OLEYNIK, T. V. MALTSEV	
	V. M. ROMANCHENKO, and O. D. MARTYNENKO	661
	Carbon Nanostructures Synthesized by Means of Modernized 'Bulat'-Type Installation for Ion-Plasma	
	Deposition	

© Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, 2019

V. Ye. PANARIN and M. Ye. SVAVIL'NYI	679
Electrochemical Properties of β-Nickel Hydroxide– Carbon Composites	
I. M. BUDZULYAK, O. M. KHEMII, O. V. MORUSHKO, D. I. POPOVYCH, Yu. Yu. STARCHUK, and L. S. YABLON	689
Predicting the Substitution of Rare-Earth Elements with Cerium in the Solid Solutions Based on Nanoscale	
Ln_2SiO_5 (Ln = Tb-Lu, Y) E. I. GET'MAN and S. V. RADIO	701
Synthesis and Structure of Thin Y ₂ O ₃ :Eu Films O. M. BORDUN, I. O. BORDUN, I. M. KOFLIUK,	
and D. S. LEONOV	711
The Effect of the Doping Levels on Urbach Energy of the Zinc Oxide Thin Films	
Yacine AOUN and Said BENRAMACHE	717
Structure and Electrical Properties of Thin Al ₆₆ Cu ₁₈ Co ₁₆ and Al ₆₆ Co ₁₆ Ni ₁₇ Films	
S. I. RYABTSEV and O. V. SUKHOVA	729
Electrical and Photoelectrical Properties of the CdS/CdMgTe Heterostructure for Tandem Solar Cells	
O. L. MASLYANCHUK, T. I. MYKYTYUK, and I. M. FODCHUK	737
The Prospect of Using Ti-Containing Epoxyurethane	
L. M. YASHCHENKO, L. O. VORONTSOVA,	
T. T. ALEKSEEVA, T. V. TSEBRIENKO, L. P. STEBLENKO, A. M. KUBYLUUK, and	
0. 0. BROVKO	747
Simulation of Thermal Conductivity of Polymer	
Electrical Analogy	
E. A. LYSENKOV	761
Forming of Pre-Eutectic Silumin in	
Magnetohydrodynamic Mixing Fusion	
V. I. DUBUDELOV, V. YE. PANAKIN, A. V. NARIVSKYY, V. O. SEREDENKO, V. M. FIKSSEN, and	
O. V. SEREDENKO	773

Scientific Editor of Issue—V. A. Tatarenko Executive Managing Editor—V. V. Lizunov Technical Editor—D. S. Leonov

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

Editorial Office: 36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03142 Kyyiv, Ukraine Telephone: +380 44 4229551, +380 44 4249042, +380 44 4241221. Fax: +380 44 4242561

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

VI

ISSN 1816-5230. Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. 2019. Vol. 17, Iss. 4

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ ПОДПИСЧИКОВ

Редакция ежеквартального сборника научных трудов «НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ» (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 кол банка 820172 код ЗКПО: 05417331 для «Поставщика» — Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины Свидетельство плательщика налога № 36283185 ИНН 054173326066 Код назначения платежа: 25010100 НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РИО ИМФ НАНУ Основание: предоплата 100% в иностранной валюте (рос. рублях, долларах США, евро) через соответствующие банкикорреспонденты ПАО «Государственный экспортно-импортный банк Украины»: «Получателю»: Филиал АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины» в г. Киеве (Украина, 04053 Киев, ул. Бульварно-Кудрявская, 11⁶) на расчётный счёт № 2530701403786 MOO 380333 для «Поставщика» — Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» 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; факс: +380 44 4242561; телефон: +380 44 4229551, +380 44 4249042 дату оплаты, название учреждения или имя подписчика, адрес для почтовой доставки, а при необходимости — свои реквизиты для налоговой накладной. Периодичность — том из 4 выпусков в год. С учётом пересылки для подписчиков в Украину подписная стоимость: одного выпуска — 173 грн., тома — 692 грн.; для подписчиков в страны СНГ подписная стоимость: одного выпуска — 1500 рос. руб., тома — 6000 рос. руб.; для иностранных подписчиков вовне СНГ подписная стоимость: одного номера — 26 US\$ (18 EUR), тома — 104 US\$ (72 EUR). × Образец для оплаты годовой подписки Счёт-фактура «Поставщик»: Институт металлофизики НАН Украины «Получатель»: Филиал АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины» в г. Киеве (Украина, 04053 Киев, ул. Бульварно-Кудрявская, 11⁶) на расчётный счёт № 2530701403786, МФО 380333 НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для ИМФ НАНУ «Плательщик»: Основание: предоплата 100%

N⁰	Наименование	Ед. изм.	Кол-во	Цена	Сумма
1	сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології»	экз.	4	1500 poc. j	руб. <mark>6000</mark> рос. руб.
	(включая доставку по почте)				
	Сумма к оплате				6000 рос. руб.

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

VII

INFORMATION FOR SUBSCRIBERS

Editorial Board of Quarterly Collected Scientific Transactions 'NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII'

(i.e. 'NANOSYSTEMS, NANOMATERIALS, NANOTECHNOLOGIES')

(CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794) advertises the subscription on an annual basis for this year. Orders should be placed through one of the methods described below.

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

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

the Editorial Board will take orders sent directly to the Editorial Board. To obtain our edition, the persons and institutions, interested in this title, should 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^b 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 (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.

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

VIII

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ

Сборник научных трудов «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» (ННН) публикует ещё неопубликованные и не находящиеся на рассмотрении для опубликования в иных изданиях научные обзоры и оригинальные статьи, содержащие и характеризующие результаты экспериментальных и теоретических исследований в области физики, химии, методов синтеза, обработки и диагностики наноразмерных систем и наномасштабных материалов: кластеров, наночастиц, нанотрубок, нанокристаллов 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/маркёры 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 контрастным, 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 цитированной работы и (в конце каждой ссылки) её цифрового идентификатора DOI, если таковой имеется у соответствующей пуб-

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

IX

ликации (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).

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.
 Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables (Eds.

b. 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).
T. B. B. Karpovych and O. B. Borovkoff, Proc. of Symp. 'Micromaterials Engineering' (Dec. 25-31, 1996).

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

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

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

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

Следует применять общепринятые сокращения названий журналов и сборников трудов: http://www.cas.org/content/references/corejournals; http://rmp.aps.org/files/rmpguapb.pdf; http://images.webofknowledge.com/WOK46P9/help/WOS/A_abrvjt.html;

http://www.ams.org/msnhtml/serials.pdf

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

12. Корректура авторам 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, каб. 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 (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 «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» право опубликовать эту рукопись на английском (украинском) языке. Мы подтверждаем, что эта публикация не нарушает авторского права других лиц или организаций.

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

Х

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 Kyyiv, 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 <u>original</u> 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 peerreviewed 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. <u>All authors'</u> 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. Т. M. Radchenko, Vplyv Uporyadkuvannya Defektnoyi Struktury на Transportni Vlastyvosti

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

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

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

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

11. Yu. M. Koval' and V. V. Nemoshkalenko, O Prirode Martensitnykh Prevrashchenij [On the

Nature of Martensitic Transformations] (Kyiv: 1998) (Prepr./N.A.S. of Ukraine. Inst. for Metal Physics. No. 1, 1998) (in Russian).

Journal title abbreviations should conform to generally accepted styles:

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

Equations and Formulae: Formulas in the text should be inserted by MathType, which is fully compat-

ible with MS Office 2003, 2007, 2010.

Tables: Number tables consecutively with a abic 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 (<u>black-and-white or greyscale</u> 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 <u>TIFF, EPS or JPEG formats</u> preferably and with name consisting the name of the first author 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 Kyyiv office (tatar@imp.kiev.ua with subject beginning by word 'nano') within 120 hours of receipt.

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

Reprints: 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 Kyyiv, Ukraine. Fax: +380 44 4242561, e-mail: tatar@imp.kiev.ua (with subject beginning by word 'nano'). We ask the authors to apply with their manuscript

Copyright Transfer Agreement

We, the undersigned authors of the manuscript '

transfer to the founders and the Editorial Board of the collected scientific transactions 'Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii' the right to publish this manuscript in English language (or in the Ukrainian translation). We confirm that publication of this manuscript <u>will not</u> infringe a copyright of other persons or organizations. Author(s):

(Last Name, First Name, Affiliation)	
Correspondence Address:	
Phone and e-mail:	
(Signature)	(Date)

XII

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

ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ЭТИКА

И ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ НЕДОБРОСОВЕСТНОЙ ПРАКТИКИ ПУБЛИКАЦИЙ

Редакционная коллегия сборника научных трудов «*Наносистеми, наноматеріали, наноте хнології»* 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.

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

XIII

PUBLICATION ETHICS

AND MALPRACTICE STATEMENT

The Editorial Board of the Collected Scientific Transactions 'Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii' (i.e., 'Nanosystems, Nanomaterials, Nanotehnologies') 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.

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

XIV

© 2019 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 81.16.Pr, 83.80.Lz, 87.17.Uv, 87.19.Pp, 87.64.kv, 87.85.jj, 87.85.Rs

Gold Nanoparticles for Treatment of Experimental Burns

N. Volkova, M. Yukhta, and A. Goltsev

Institute for Problems of Cryobiology and Cryomedicine, N.A.S. of Ukraine, 23, Pereyaslavska Str., 61015 Kharkiv, Ukraine

At present, among many types of nanoparticles, gold nanoparticles (AuNPs) are the most promising in biology and medicine due to the wide range of valuable chemical and physical properties. The goal of the present study is to investigate a possibility of cell-free application of the AuNPs in methylcellulose gel (MG) to treat full-thickness experimental burns in rats. Thermal burns of grade 3 are modelled in rats. The next day after the injury, the animals were randomly divided into three groups: control group without a treatment; research group 1 with application of MG; research group 2 with application of both MG and AuNPs (6 μ g/ml). As shown, the superficial application of MG containing AuNPs improves the general status of animals, accelerates the wound-healing process by increasing cell proliferation and subsequent regulation of collagen synthesis/degradation. The results concerning the effect of AuNPs application in regenerative processes in burns provide some pre-conditions for the following advanced nanomedical-technology developments.

Нині, серед багатьох типів наночастинок, наночастинки золота (AuNPs) є найбільш перспективними в біології та медицині завдяки широкому спектру цінних хемічних і фізичних властивостей. Метою цього дослідження було вивчення можливости безклітинного використання AuNPs в метилцелюлозному ґелі (МҐ) для лікування глибоких експериментальних опіків. Термічні опіки 3-го ступеня моделювали на щурах. На наступний день після травми тварини випадковим чином були розділені на три групи: контрольна група без лікування; експериментальна група 1 із нанесенням МҐ; експериментальна група 2 із застосуванням МҐ й AuNPs (6 мкг/мл). Було показано, що поверхневе використання МҐ, що містить AuNPs, поліпшувало загальний стан тварин, пришвидшувало процес загоювання ран за рахунок збільшення проліферації клітин і подальшої реґуляції синтези/деґрадації колаґену. Одержані тут результати впливу AuNPs на реґенеративні процеси при опіках да-

597

ють деякі передумови для подальшого розвитку наномедичних технологій.

Ныне, среди многих типов наночастиц, наночастицы золота (AuNPs) являются наиболее перспективными в биологии и медицине благодаря широкому спектру ценных химических и физических свойств. Целью настоящего исследования было изучение возможности бесклеточного использования AuNPs в метилцеллюлозном геле (МГ) для лечения глубоких экспериментальных ожогов. Термические ожоги 3-й степени моделировали на крысах. На следующий день после травмы животные случайным образом были разделены на три группы: контрольная группа без лечения; экспериментальная группа 1 с нанесением МГ; экспериментальная группа 2 с применением МГ и AuNPs (6 мкг/мл). Было показано, что поверхностное использование МГ, содержащего AuNPs, улучшало общее состояние животных, ускоряло процесс заживления ран за счёт увеличения пролиферации клеток и последующей регуляции синтеза/деградации коллагена. Полученные тут результаты влияния AuNPs на регенеративные процессы при ожогах дают некоторые предпосылки для дальнейшего развития наномедицинских технологий.

Key words: gold nanoparticles, methylcellulose gel, experimental burns, regeneration.

Ключові слова: наночастинки золота, метилцелюлозний ґель, експериментальні опіки, реґенерація.

Ключевые слова: наночастицы золота, метилцеллюлозный гель, экспериментальные ожоги, регенерация.

(Received 6 June, 2019; in final version, 10 June, 2019)

1. INTRODUCTION

In the years, a more intensive study of various new materials has been observed in science. This is primarily due to the rapid development of nanotechnology in general and nanomedicine in particular [1]. The close attention of researchers all over the world to nanotechnology is explained by the fact that the properties of nanosize materials differ sharply from these same substances in the ordinary state due to their increased relative surface area as well as due to the quantum size effect of nanoforms [2].

The use of nanomaterials and primarily nanoparticles of noble metals in the field of biomedicine has a great potential. Noble metals are unreactive and does not form complex with other elements that has find multiple applications including targeted drug delivery, protection against infection, cancer treatment and imaging. The small size of the nanoparticles cause their easily interact with biomolecules both at surface and inside cells, yielding better signals and target specificity for diagnostics and therapeutics [3].

Amongst many types of nanoparticles, gold nanoparticles (AuNPs) are the most important in biology and medicine due to the wide range of valuable chemical and physical properties [4], believing that they are acting as antioxidants due to their high catalytic activity and serving as a promising tool for reduction of inflammation. The possibility to use gold nanoparticles for the purposes of regenerative medicine is being considered too. In this field, the main function of AuNPs is assigned to the enhancing scaffolds properties, delivery efficiency and direct impact on cells differentiation. Thus, it has been demonstrated that AuNPs-chitosan composites enhanced proliferation of human fibroblasts in vitro in comparison with pure chitosan [5]. In recent study by Akturk et al. [6], it was shown that incorporation of AuNPs in collagen scaffolds enhanced the stability against enzymatic degradation and increased the tensile strength. These nanocomposites displayed also inhibition of the inflammatory and had a pronounced effect on skin tissue formation by increasing neovascularization and granulation tissue formation. Early, we also demonstrated that inclusion of AuNPs in the cryopreserved human fibroblasts enhances the regeneration of the skin by these cells in case of burns [7].

Although there is a multitude of studies related to the biomedical use of AuNPs as mentioned previously, only little is known about its potential in vivo effects such as induction/inhibition of inflammatory responses and possible contribution to the collagen synthesis by skin cells in the process of its regeneration. Therefore, in the present study, histoimmunological analysis was also performed to evaluate the role of AuNPs in methylcellulose gel (MG) on burn healing. It can be stated that the data in this area of research are still very limited. It was hypothesized that the inherent beneficial properties of AuNPs (good biocompatibility, antioxidant and antiinflammatory effects, contribution to the stimulation of proliferation of fibroblasts) might have a positive influence on the healing process of skin wounds when incorporated into MG. Thus, the aim of the present study was to investigate a possibility of cell-free using the AuNPs in methylcellulose gel (MG) to treat full-thickness experimental burns in rats.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Animals

All the manipulations were carried out in a strict accordance with the requirements of the 'European Convention for the Protection of Vertebrate Animals used for Experimental and other Scientific Purposes'. The protocol was approved by the Committee on the Ethics of Animal Experiments of the Institute for Problems of Cryobiology and Cryomedicine of the National Academy of Sciences of Ukraine (Permit No. 2014-02).

The experiments were performed in 20 outbreed male white rats weighing 210 ± 20 g, which were housed in plastic cages (one animal per cage) and kept at normal conditions (18–22°C, 30–70% humidity, 12-hour lighting mode, standard diet with free access to food and water). The rats were acclimated for at least 7 days and were daily monitored for a health status during experiment. No adverse events were observed.

2.2. Manipulations with AuNPs

AuNPs were obtained by citrate synthesis [8] with an initial metal concentration of 45 μ g/ml. The average size of AuNPs was 15 nm. AuNPs at a final concentration of 6 μ g/ml were added to 1 ml of MG.

2.3. Study Design

The scheme of the experiment is shown in Fig. 1.

Thermal burns grade 3 were modelled with a special stainless-



Fig. 1. Experimental scheme.

steel device with a 5.4 cm² operational area and equipped with a control thermometer [9]. For all the manipulations, the animals were anesthetized by an intraperitoneal injection of ketamine (10 mg/kg, Biolik, Kharkiv, Ukraine) and xylazine (1 mg/kg, Bioveta, Prague, Czech Republic). The hair over the left dorsal part of the back was shaved off and an applicator heated up to 100°C was applied to this area for 5 sec. During the 5-day postoperative period, the animals received ketofen (2 mg/kg, Merial SAS, Lyon, France) for anaesthesia.

The next day after the injury, the animals were randomly divided into three groups: control group (n = 5) with naturally occurred healing (without treatment); research group 1 (n = 5) with MG using on the burn surface; research group 2 (n = 5) with application of both MG and AuNPs (6 µg/ml) to a burn surface.

2.3. General Animal Status Monitoring and Planimetric Study

For all animals, a clinical observation was daily performed. On days 4, 7, 14 and 21 after the treatment, the animals were also weighed, the area of the burn wound was measured, and blood was taken from the tail vein to determine the number of white blood cells and the level of total protein.

Planimetric study of burns was performed by digital imaging method described in [10]. The number of white blood cells was determined on an automatic haematology analyser Mindray BC-3600 (Mindray, PRC).

The level of total protein were determined in serum of experimental animals on a RT-9200 semi-automatic analyser (Rayto, PRC) using Bio Systems (Spain) reagent kits.

2.4. Histological Methods

The rats were taken out from the experiment on day 21 after the treatment. The skin samples were fixed in 10% neutral formalin aqueous solution and coded by a third person, who was not involved in the experiment, to maintain the blinding. Serial paraffin sections of the skin (4–5 μ m) were stained with haematoxylin and eosin and investigated by microscope LSM 510 Meta (Carl Zeiss, Germany).

2.5. Immunofluorescent Methods

For assessment of types I and III collagen content in a cryostat, sections $(7-\mu m)$ of the skin were stained with monoclonal antibodies to type I collagen (1:2000, COL-1, Sigma-Aldrich, USA) with

 $CF^{TM}488A$ (Sigma-Aldrich, USA) and monoclonal antibodies to type III collagen (1:80, Millipore, USA) with goat anti-rabbit IgG Alexa Fluor[®] 647 conjugate (Millipore, USA) according to the manufacturer's instructions. The fluorescent microscopy was performed with a laser-scanning microscope LSM 510 META (Carl Zeiss, Germany). Autofluorescence was quenched by 0.3 M glycine solution (PAA, Austria) for 20 min [11].

2.6. Statistical Analysis

The Mann-Whitney U-criterion was used to determine the statistical significance of the differences in continuous variables when comparing between the groups with multiple (more than two) comparisons Kruskal-Wallis ANOVA tests using Excel (Microsoft, USA) and Statistics 8 (StatSoft, USA) software.

3. RESULTS

3.1. General Animal Status

The animals were daily monitored for a health status during whole investigating period, and adverse events were not observed. In intact animals, it was possible to note a gradual weight gain during the experiment, while in animals with burns this dynamics was smoothed out (Fig. 2, a). The control animals even lost some weight on the 7th day after injury, and, as a result, they most of all lagged behind intact rats by weight at the end of the experiment.

The level of total protein in the serum of all animals with experimental burns had a similar dynamics at the early stages of the study. At first, this indicator sharply decreased on the 4th day of monitoring, and then, it was slightly higher than the values of intact rats (Fig. 2, b). Later, a normalization of the level of total protein could be noted in research groups 1 and 2, while, in the control group, this indicator remained at a high level until the end of the experiment.

Modelling of a burn wound also provoked an increase in the number of white blood cells, but it should be noted that, in research group 1 and, especially, in group 2, it was less pronounced, and to the 7th day after therapy, this indicator returned to normal values (Fig. 2, c). In control animals, the number of white blood cells was normalized only on the 21^{st} day of experiment.

3.2. Planimetric Results

In the both research groups 1 and 2, the burn wounds were clean,

602



Fig. 2. Dynamics of general status indicators of experimental animals: a—the body weight; b—the level of total protein; c—the number of white blood cells. *—the difference is statistically significant relative to the intact group; #—the difference is statistically significant relative to the control ($M \pm m$; n = 5; p < 0.05).

with no signs of inflammation in contrast to the control group, where the burns were reduced due to the surface tension.

The area of burns in control decreased in dynamics with the lowest rate in comparison with experimental animals (Fig. 3). If we compare the research groups 1 and 2 with each other, it should be noted that burn wounds restored faster in case of MG with AuNPs



Fig. 3. Dynamics of the wound area in rats after therapy. *—the difference is statistically significant relative to the control $(M \pm m; n = 5; p < 0.05)$.

application.

3.3. Histological Studies

The morphological assessment (Fig. 4) showed a typical layered skin structure of the intact group's rats. The skin of control animals on 21st day of experiment had a signs of purulent burn wound; there was an intense lymphoid infiltration that held the formation of a granulation tissue. The morphological assessment of burn place in case of MG application showed a reduction in wound area and depth compared to the control. At the same time, lymphocytic infiltration of granulation tissue was moderately pronounced. These results showed a more intensive course of healing processes compared to the control. After AuNPs with MG application, a partial epithelization of burns was observed. The newly formed connective tissue was penetrated by microvessels, which are very important for wound healing due to the activation of regeneration. Thus, histologically, the healing rate after application of MG with AuNPs significantly exceeded one in the rest groups.

3.4. The Average Square of Collagen Types I and III in Burn Wound

Collagen fibres of types I and III are the main extracellular components of skin. The collagen of type III is actively synthesized by fibroblasts at the early stages of wound healing, type I collagen fibres



Fig. 4. Burn wound of research group on 21 days. Hematoxylin and eosin staining.

in turn have high-strength properties and maintain mechanical properties of tissues.

Analysis of obtained results showed that type I collagen content in all groups after burn injury decreased and content of type III collagen on the contrary increased (Table). As a result, ratio of type I/type III collagens was significantly lower than in the intact group. But if compared research groups I (application of MG) and II (application of MG with AuNPs) with control, it can be noted that content of type I collagen within them was significantly higher in 1.26 and 1.58 times, respectively, without statistical differences in type III collagen content. This resulted in a lower decrease in the ratio of type I/type III collagens in research group, especially, after MG with AuNPs application. It is known that cell synthesis of various types of collagen in optimal proportions provides the adequate strength characteristics of tissues and prevents scar formation during wound healing. Thus, the use of MG with AuNPs promoted the restoration of the collagen ratio largely than using the MG sepa-

	Collagen type I, $\%$	Collagen type III, $\%$	Ratio of collagen type I/type III
Intact	68.63 ± 2.37	15.1 ± 2.18	$\textbf{4.54} \pm \textbf{0.78}$
Control	$32.96 \pm 2.18^*$	$30.25 \pm 4.72^{*}$	$\boldsymbol{1.02\pm0.44}^{*}$
MG	$\boldsymbol{41.72 \pm 1.97^{*, \ \#}}$	$\boldsymbol{27.78 \pm 3.28^*}$	$\boldsymbol{1.51 \pm 0.37^{*,\#}}$
MG + AuNPs	$\boldsymbol{52.31 \pm 1.45^{*,\#}}$	$\boldsymbol{28.57 \pm 3.16^*}$	$\boldsymbol{1.83 \pm 0.56^{*, \#}}$

TABLE. The average square of collagen of types I and III in burn wound of experimental animals on day 21.

Note: *—the difference is statistically significant relative to the intact group; # the difference is statistically significant relative to the control group ($M \pm m$; n = 5; p < 0.05).

rately.

4. DISCUSSION

Burns are a global public health problem, accounting for an estimated 180 000 deaths annually, the majority of which occur in lowand middle-income countries [12]. Non-fatal burn injuries present significant challenges in the functional and cosmetic repairs of patients. Large-area burns often lead to complications such as hypertrophic scarring, facial disfigurement, and loss of muscle and function.

One of the important tasks of treating patients with burns remains the rapid and full restoration of the skin. Tissue perfusion is of paramount importance to improve wound healing by bringing more nutrients and creating hyperoxia conditions suitable for healing. Effective wound dressings, which induce functional reconstruction following burn injury, would have a profound impact on patients with large area burns. The use of antioxidants in such dressings has attracted much attention. AuNPs were shown to have antioxidation effects, and so, it could be helpful in wound healing [13].

In our studies, it was shown that the superficial application of MG containing AuNPs improved the general status of animals (early normalization of the level of total protein and the number of white blood cells), accelerated the wound healing process (increased the rate of reducing the burn area) by increasing cell proliferation and subsequent regulation of collagen synthesis/degradation as well as alteration of types I and III collagen composition in the injury site.

Our results are consistent with data published by Leu *et al.* [14], which reported that topical AuNPs application together with other antioxidants significantly increased burn contraction rate, restored

skin histological structure and regulated collagen synthesis/degradation. Thus, AuNPs contributed to the healing of the burns.

The obtained results of the effect of AuNPs application on regenerative processes in burns provide some pre-conditions for the following advanced bio- and nanotechnology developments.

ACKNOWLEDGEMENT AND DISCLAIMERS

The work was carried out with the support of the budget program of the National Academy of Sciences of Ukraine 'Support for the development of priority areas of scientific research' (code 6541230; the contract No. 92/19-H).

Nataliia Volkova declares that she has no conflict of interest. Mariia Yukhta declares that she has no conflict of interest. Anatoliy Goltsev declares that he has no conflict of interest.

REFERENCES

- J. Shi, P. W. Kantoff, R. Wooster, and O. C. Farokhzad, Nat. Rev. Cancer., 17, No. 1: 20 (2017); doi: 10.1038/nrc.2016.108.
- S. Salatin, S. Maleki Dizaj, and A. Yari Khosroushahi, *Cell Biol. Int.*, 39, No. 8: 881 (2015); doi: 10.1002/cbin.10459.
- M. Rai, A. P. Ingle, S. Birla, A. Yadav, and C. A. Santos, *Crit. Rev. Microbiol.*, 42, No. 5: 696 (2016); doi: 10.3109/1040841X.2015.1018131.
- M. Borzenkov, G. Chirico, M. Collini, and P. Pallavicini, *Environmental Nanotechnology, Vol.* 1 (Eds. N. Dasgupta, S. Ranjan, and E. Lichtfouse). *Environmental Chemistry for a Sustainable World, Vol.* 14 (Cham, Switzerland: Springer: 2018), p. 343–390; doi: 10.1007/978-3-319-76090-2_10.
- S. H. Hsu, Y. B. Chang, C. L. Tsai, K. Y. Fu, S. H. Wang, and H. J. Tseng, *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, 85, No. 2: 198 (2011); doi: 10.1016/j.colsurfb.2011.02.029.
- O. Akturk, K. Kismet, A. C. Yatsi, S. Kuru, M. E. Duymus, F. Kaya, M. Caydere, S. Hucumenoglu, and D. Keskin, J. Biomater. Appl., 31, No. 2: 283 (2016); doi: 10.1177/0885328216644536.
- N. Volkova, M. Yukhta, O. Pavlovich, and A. Goltsev, Nanoscale Res. Lett., 11: 22 (2016); doi: 10.1186/s11671-016-1242-y.
- 8. L. A. Dykman, V. A. Bogatyrev, S. Yu. Shchyogolev, and N. G. Khlebtsov, Gold Nanoparticles. Synthesis, Properties, Biomedical Applications (Moscow: Nauka Publ.: 2008) (in Russian).
- 9. C. J. Busuioc, G. D. Mogoşanu, F. C. Popescu, I. Lascar, H. Parvanescu, and L. Mogoanta, *Rom. J. Morphol. Embryol.*, 54, No. 1: 163 (2013).
- R. Shetty, H. Sreekar, Sh. Lamba, and A. K. Gupta, *Indian J. Plast. Surg.*, 45, No. 2: 425 (2012); doi: 10.4103/0970-0358.101333.
- W. Baschong, R. Suetterlin, and R. H. Laeng, J. Histochem. Cytochem., 49, No. 12: 1565 (2001); doi: 10.1177/002215540104901210.
- 12. D. Adeloye, K. Bowman, K. Y. Chan, S. Patel, H. Campbell, and I. Rudan,

J. Glob. Health., 8, No. 2: 021104 (2018); doi: 10.7189/jogh.08.021104.

- 13. S. Das and A. B. Baker, Front. Bioeng. Biotechnol., 31, No. 4: 82 (2016); doi: 10.3389/fbioe.2016.00082.
- J. G. Leu, S. A. Chen, H. M. Chen, W. M. Wu, C. F. Hung, Y. D. Yao, C. S. Tu, and Y. J. Liang, *Nanomedicine*, 8, No. 5: 767 (2012); doi: 10.1016/j.nano.2011.08.013.

© 2019 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 81.16.Pr, 83.80.Lz, 87.18.Hf, 87.19.xb, 87.85.Rs

Використання композиції нанорозчинів срібла та молочної кислоти для ветеринарної дезінфекції

М. Д. Кучерук, Д. А. Засскін, Р. О. Димко

Національний університет біоресурсів і природокористування України, вулиця Героїв Оборони, 15, 03041 Київ, Україна

У статті наведено результати вивчення в умовах *in vitro* антибактеріяльної активности дезінфікуючого засобу на основі наночастинок срібла та молочної кислоти відносно Escherichia coli (штам 1257) та Staphylococcus aureus (штам P-209). У ветеринарній практиці на сьогодні практично немає водночас ефективних, екологічно чистих і безпечних дезінфікуючих засобів. Альтернативою найбільш часто застосовуваним діючим речовинам сучасних дезінфікуючих препаратів можуть бути наночастинки металів, які мають антимікробні властивості. Дослідження проводилися відповідно до загальноприйнятих методик і «Рекомендацій щодо санітарномікробіологічного дослідження змивів з поверхонь тест-об'єктів та об'єктів ветеринарного нагляду і контролю». Засіб випробовували в концентраціях у 0.05%, 0.5%, 1%, 2% та в нерозведеному стані за 10, 30 і 60 хв. експозиції. За наявности росту *E. coli* колір середовища КОДА із зеленого змінювався на жовтий. Дані зміни спостерігалися лише в контрольному досліді. За жодної із досліджуваних експозицій і концентрацій засобу росту кишкової палички відмічено не було, оскільки середовище не змінило свій колір (залишилося зеленим). Це свідчило про те, що дезінфікуючий засіб знезаразив поверхню тест-об'єкту. Ріст золотистого стафілокока за всіх досліджуваних експозицій і концентрацій препарату також не відмічався. В контрольному досліді при помутнінні сольового м'ясопептонного бульйону для підтвердження росту S. aureus змиви пересівали на молочно-сольовий агар і ставили в термостат за температури у 37°С на 24 год. З'являвся інтенсивний ріст білувато-жовтих в'язких колоній середнього розміру. Таким чином, доведено, що в умовах *in vitro* pict золотистого стафілокока та кишкової палички, за дії на них дезінфікуючого засобу на основі наночастинок срібла та молочної кислоти, відсутній.

The results of the study *in vitro* of antibacterial activity of disinfectant based on the silver nanoparticles and lactic acid with respect to *Escherichia coli* (strain 1257) and *Staphylococcus aureus* (strain P-209) are presented. In veterinary practice today practically, there are no effective, environmentally

609

friendly, and safe disinfectants. Alternative to the most commonly used active substances of modern disinfectants can be the nanoparticles of metals, which have antimicrobial properties. This study is carried out in accordance with generally accepted methods and 'Recommendations for Sanitary-Microbiological Study of Flushing from Surfaces of Test Objects and Objects of Veterinary Supervision and Control'. The instrument is tested in concentrations of 0.05%, 0.5%, 1%, 2% and in undiluted state at exposure of 10, 30 and 60 min. In the presence of E. coli growth, the colour of the medium KODA from green colour changes to yellow one. Only these changes are observed in the control study. In none of the studied exposures and concentrations of the agent, the growth of the E. coli is not observed, since the environment does not change its colour (remaining green one). This indicates that the disinfectant disinfects the surface of the test object. The growth of Staphylococcus aureus is not observed at all the study exposures and concentrations. In the control experiment, with turbidity of the salt meal-peptone broth to confirm the growth of S. aureus, the rinses are transferred to milksalt agar and placed in a thermostat at 37°C for 24 hours. There is an intense growth of white-yellow viscous colonies of moderate size. Thus, it is proved that, under *in vitro* conditions, there is no growth of *Staphylococcus aureus* and *E. coli*, due to the action of disinfectant based on the silver nanoparticles and lactic acid. The investigated disinfectant exhibits an effective bactericidal action against E. coli and Staphylococcus aureus. The smallest concentration of disinfectant studied and the exposure, at which the strains of microorganisms are died, are 0.5% at 30 min.

В статье приведены результаты изучения в условиях *in vitro* антибактериальной активности дезинфицирующего средства на основе наночастиц серебра и молочной кислоты относительно Escherichia coli (штамм 1257) и Staphylococcus aureus (штамм P-209). В ветеринарной практике сегодня практически нет эффективных, экологически чистых и безопасных дезинфицирующих средств. Альтернативой наиболее часто применяемым действующим веществам современных дезинфицирующих препаратов могут быть наночастицы металлов, обладающих антимикробными свойствами. Исследования проводились в соответствии с общепринятыми методиками и «Рекомендациями по санитарно-микробиологическому исследованию смывов с поверхностей тест-объектов и объектов ветеринарного надзора и контроля». Средство испытывали при концентрациях 0,05%, 0,5%, 1%, 2% и в неразбавленном состоянии при экспозиции в 10, 30 и 60 мин. При наличии роста Е. coli цвет среды КОДА с зелёного менялся на жёлтый. Данные изменения наблюдались лишь в контрольном опыте. Ни при одной из исследуемых экспозиций и концентраций средства рост кишечной палочки отмечен не был, поскольку среда не изменила свой цвет (осталась зелёной). Это свидетельствовало о том, что дезинфицирующее средство обеззаразило поверхность тест-объекта. Рост золотистого стафилококка при всех исследуемых экспозициях и концентрациях препарата тоже не отмечался. В контрольном опыте при помутнении солевого мясо-пептонного бульона для подтверждения роста S. aureus смывы пересевали на молочно-солевой агар-агар и ставили в термостат при температуре 37°С на 24 ч. Появлялся интенсивный рост беловато-жёлтых вязких колоний среднего размера. Таким образом, доказано, что в условиях *in vitro* рост золотистого стафилококка и кишечной палочки, при действии на них дезинфицирующего средства на основе наночастиц серебра и молочной кислоты, отсутствует.

Ключові слова: дезінфікуючий засіб, наночастинки срібла, антимікробна активність, золотистий стафілокок, кишкова паличка.

Key words: disinfectant, silver nanoparticles, antimicrobial activity, golden staphylococcus, *E. coli*.

Ключевые слова: дезинфицирующее средство, наночастицы серебра, антимикробная активность, золотистый стафилококк, кишечная палочка.

(Отримано 14 лютого 2019 р.; після доопрацювання — 25 квітня 2019 р.)

1. ВСТУП

Новітні досягнення у галузі нанотехнологій уможливлюють розглядати наноматеріяли у найближчому майбутньому як реальну альтернативу шкідливим складним хемічним сполукам, які масово застосовуються при дезінфекції у тваринництві та птахівництві. Об'єктами досліджень ветеринарної гігієни та санітарії можуть стати метали, що характеризуються широким спектром активности — антибактеріяльною, противірусною, протигрибковою, протизапальною діями [1, 2].

Срібло — мікроелемент, необхідний для нормальної діяльности залоз внутрішньої секреції, мозку, печінки, кісткової тканини тощо [3]. Одночасно срібло є потужним дезінфектантом і антисептиком. За даними вчених дія срібної води за однакових концентрацій сильніше дії хлору, хлорного вапна, гіпохлориду натрію та інших сильних окисників [4].

Колоїдне нанорозмірне срібло — продукт, що складається з мікроскопічних частинок срібла, які утворюють завис у демінералізованій і дейонізованій воді, одержується електролітичною методою. Перехід у нанорозмірний стан супроводжується зміною фундаментальних властивостей речовини. Саме з таких міркувань дослідження та застосування нанотехнологічних досягнень в усіх сферах людського життя стають все популярнішими.

Важливою також є велика відмінність у токсичності сполук срібла для нижчих форм життя (одноклітинних, бактерій, грибів, вірусів тощо) та для вищих організмів (тварин, людей) — ріжниця складає 100 тис.–1 млн. разів [5]. Нанорозчини срібла у концентраціях, запропонованих для дезінфекції, безпечні для тварин і людини; науковцями були проведені дослідження токсичности та кумуляції срібла у тканинах та органах при застосуванні його у наносполуках [6, 7, 15].

Доведено, що колоїдне срібло: стимулює імунну систему [13]; пришвидшує репаративні процеси; позитивно діє на кровотворення, що виявляється у зникненні молодих форм нейтрофілів, збільшенні кількости лімфоцитів і моноцитів, еритроцитів і вмісту гемоглобіну, уповільненні осідання еритроцитів; активізує обмінні процеси; понижує токсичну дію біологічно активних речовин; збільшує антимікробну активність макрофаґів і лімфоцитів [8, 9]; знешкоджує понад 1000 видів шкідливих бактерій, вірусів і грибків (спектер дії будь-якого антибіотика — лише 5–10 видів) [10, 11].

Молочна кислота — найбільш широко застосовуваний у ветеринарії препарат. Вона відноситься до ефективних засобів для дезінфекції повітряного середовища тваринницьких і птахівничих приміщень у вигляді аерозолів, обладнання й інвентарю. Крім того, за допомогою органічних кислот проводять санітарне оброблення приміщень і виробничих ліній комбікормових цехів, сховищ, транспорту з перевезення сировини та кормів [12].

Синергічне поєднання цих речовин, на нашу думку, уможливить досягти кращих результатів за мінімізації концентрацій задіяних речовин.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Випробовували у якості дезінфікуючого препарату суміш молочної кислоти (15%) та колоїдного розчину Арґентуму (у 0,2%) і води (84,8%).

Методи дослідження бактерицидної активности щодо тесткультур на тест-об'єктах. Засіб випробовували в концентраціях у 0,05, 0,5, 1,0, 2,0% та в нерозведеному стані.

Дослідження проводилися відповідно до загальноприйнятих вимог. Для проведення досліджень використовували мікробіологічно показові тест-культури *Escherichia coli* (штам 1257) та *Staphylococcus aureus* (штам 209-Р).

Дезінфікуючий засіб досліджували в лабораторних умовах на тест-об'єктах. Для цього готували тест-об'єкти розміром 10×10 см з бетону. Попередньо їх очищували та стерилізували в автоклаві за температури у 120°С протягом 60 хв.

При визначенні протимікробної активности дезінфікуючого засобу на простерилізовані поверхні тест-об'єктів наносили стерильною піпеткою 1 мл однодобової культури *E. coli* та *S. aureus* із вмістом мікроорганізмів у $2 \cdot 10^9$ в 1 см³. Контаміновані тестоб'єкти залишали в горизонтальному положенні до повного висихання. Потім тест-об'єкти розміщували у кюветах горизонтально та вертикально і пульверизатором наносили на тест-об'єкти розчин досліджуваного дезінфікуючого засобу, зазначаючи при цьому експозицію, концентрацію та кількість витраченого засобу. Контролем були тест-об'єкти, оброблені такою ж кількістю стерильної водопровідної води. Через зазначений проміжок часу стерильним ватним тампоном робили змиви з дослідних і контрольних тест-об'єктів. Потім з кожної з цих пробірок брали по 1 мл вихідної суспензії та вносили у відповідне середовище. Змиви з тест-об'єктів, які були контаміновані *E. coli*, висівали на середовище КОДА, а *S. aureus* — на сольовий м'ясо-пептонний бульйон (6,5% кухонної солі) і ставили на 24 год. в термостат при температурі у 37°С. Посіви переглядали через 24 і 48 годин, відслідковували наявність росту та рахували кількість колонієутворювальних одиниць (КУО). Дослід повторювали тричі.

Бактерицидну активність дезінфікуючого засобу в лабораторних умовах визначали за наявністю чи відсутністю росту мікрофлори на поверхнях досліджуваних тест-об'єктів.

Засіб, який виявився ефективним у лабораторних умовах, може бути рекомендований для подальшого вивчення.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

З метою дезінфекції робочі розчини готували у скляних або пластмасових місткостях шляхом додавання різних доз засобу до водопровідної води кімнатної температури. Оброблення можна проводити різними способами: промиванням, змочуванням, зануренням, протиранням, обприскуванням, зрошенням; це підходить для поточної санації водогонів і напувалок у присутності птиці.

Для приготування розчинів необхідної концентрації змішували складники в об'ємах, зазначених у табл. 1.

Проведеними дослідженнями встановлено бактерицидні властивості засобу за різних концентрацій та експозицій.

За наявности росту *E. coli* колір середовища КОДА із зеленого змінювався на жовтий. Дані зміни спостерігалися при досліджуваній концентрації засобу у 0,05% срібла та 4% молочної кислоти в засобі та порівнювали з контрольною пробою. В жодній із інших досліджуваних експозицій і концентрацій засобу росту кишкової палички відмічено не було, оскільки середовище не змінило свій колір (залишилось зеленим). Це свідчило про те, що дезінфікуючий засіб знезаразив поверхню тест-об'єкту (табл. 2).

Ріст золотистого стафілокока в сольовому м'ясо-пептонному бульйоні спостерігали також лише при досліджуваній концентрації у 0,05% срібла у засобі й у контрольному зразку. При помутнінні сольового м'ясо-пептонного бульйону для підтвердження росту *S. aureus* змиви пересівали на молочно-сольовий агар і ставили в термостат при температурі у 37° С на 24 год. З'являвся інтенсивний ріст білувато-жовтих в'язких колоній середнього ро-

Концентрація розчину	Кількість інґредієнтів (мл), необхідна для приготування:				
(%) за засобом	1 л робочого розчину		10 л робочого розчину		
	Засіб	Вода	Засіб	Вода	
0,1	1,0	999,0	10,0	9990,0	
0,3	3,0	997,0	30,0	9970,0	
0,5	5,0	995,0	50,0	9950,0	
1,0	10,0	990,0	100,0	9900,0	
2,0	20,0	980,0	200,0	9800,0	
3,0	30,0	970,0	300,0	9700,0	

ТАБЛИЦЯ 1. Приготування робочих розчинів дезінфікуючого засобу на основі наночастинок срібла та молочної кислоти.¹

зміру.

В усіх інших досліджуваних експозиціях та концентраціях засобу росту не було.

Таким чином, було встановлено, що досліджуваний засіб про-

Досліджувана	Ефективність застосування різних концентрацій			
концентрація розчину	Експозиція	E. coli	S. aureus	
	0,5 год.	_	_	
Концентрат	1 год.	_	-	
	1,5 год.	-	-	
	0,5 год.	+	+++	
0,05%	1 год.	+	+++	
·	1,5 год.	+	++	
	0,5 год.	_	-	
0,5%	1 год.	_	-	
	1,5 год.	_	-	
	0,5 год.	-	-	
1%	1 год.	_	-	
	1,5 год.	_	-	
	0,5 год.	-	-	
2 %	1 год.	_	-	
	1,5 год.	-	-	
Контроль (стерильна	0,5 год.			
водопровідна вода)	1 год.	+	++++	
водопровідна вода)	1,5 год.			

ТАБЛИЦЯ 2. Бактерицидна ефективність дезінфікуючого засобу на основі наночастинок срібла та молочної кислоти в умовах *in vitro*; $n = 3.^2$

Примітки: – — ріст відсутній; + — ріст присутній; ++ — від 10 до 30 КУО; +++ — від 30 до 70 КУО; ++++ — інтенсивний ріст. являє ефективну бактерицидну дію щодо *Escherichia coli* та *Staphylococcus aureus*. Найменша досліджувана експозиція та концентрація дезінфікуючого засобу, при якій загинули штами мікроорганізмів, становить 0,5% при 30 хв.

Вивчали також бактерицидне розведення дезінфікуючого засобу на основі наночастинок срібла та молочної кислоти щодо тесткультури *E. coli*.

За 48 год. інкубації і 10 хв. експозиції відмічали проґресуючий ріст колоній, починаючи вже з першого розведення, за 30хвилинної — з другого.

Дослідженнями встановлено, що після 24-годинної інкубації за 10-хвилинної експозиції відмічали проґресуючий ріст колоній *E. coli*, починаючи з концентрації засобу у 0,265%, у той час як за 30-хвилинної експозиції — з 0,189%.

Одержані результати свідчать про 90-100%-дезінфікуючу дію щодо *E. coli* протягом першої доби застосування. Однак вже на другу добу дія дезінфікуючого засобу на основі наночастинок срібла та молочної кислоти істотно понизилася. Чисте бактерицидне розведення після 24 годин інкубації за 10- та 30-хвилинної експозиції складало 1:268,9, що відповідає розчину з концентрацією у 0,371% (табл. 3).

Наступним етапом наших досліджень було вивчення бактерицидного розведення дезінфікуючого засобу на основі наночастинок срібла та молочної кислоти щодо тест-культури *S. aureus*.

Проведеними дослідженнями, за розведення дослідного засобу у 1:50 і нижче, реєстрували ріст колоній, який залежав від концентрації досліджуваної речовини.

За даними табл. 4, після 24 годинної інкубації за 10-хвилинної експозиції відмічали проґресуючий ріст колоній, починаючи з концентрації засобу у 0,189%, у той час як за 30-хвилинної експозиції — з 0,135%. За 48-годинної інкубації та 10-хвилинної експозиції відмічали проґресуючий ріст колоній, починаючи вже з третього розведення, за 30-хвилинної — з другого.

Результати досліджень свідчать про 90–100%-дезінфікуючу дію щодо *S. aureus* протягом першої доби застосування. Однак вже на другу добу дія дезінфікуючого засобу на основі наночастинок срібла та молочної кислоти істотно понизилася. Чисте бактерицидне розведення після 24 годин інкубації за 10-хвилинної експозиції складало 1:376,5, 30-хвилинної — 1:527,1.

Отже, комплекс речовин з різними хемічними властивостями та дією можна віднести до категорії засобів з антимікробною дією проти грам-позитивних та грам-неґативних бактеріяльних форм. Поєднання розчинів органічної (молочної) кислоти з розчином наночастинок срібла дає синергічне підсилення дії за рахунок різноспрямованих механізмів впливу на бактеріяльну клітину.

4. ВИСНОВКИ

Дезінфікуючий засіб на основі наночастинок срібла та молочної кислоти у 0,5% концентрації за експозиції у 30 хв. має ефективні бактерицидні властивості щодо *S. aureus* і *E. coli*. Випробовуваний дезінфектант може застосовуватися при проведенні ветеринарно-санітарних заходів на тваринницьких фермах та переро-

ТАБЛИЦЯ 3. Результати вивчення бактерицидного розведення дезінфікуючого засобу щодо *E. coli*; $n = 5.^3$

			Кількість колоній				
			після 24 год. піс			ісля 48 год.	
				Експозии	ція, хв.		нн;
₽	Розведення	Концентрація, %	10	30	10	30	Бактериі розведе
1	1:50	2,0	_	_	7	3	
2	1:70	1,428	_	_	15	10	
3	1:98	1,020	—	—	22	29	1)
4	1:137,2	0,728	(8*)	(5*)	42	37	
5	1:192,1	0,520	(11*)	(10*)	64	75	
6	1:268,9	0,371	(15*)	(13*)	127	83	2)
7	1:376,5	0,265	20 (30*)	9 (19*)	152	128	
8	1:527,1	0,189	32 (102*)	16 (79*)	165	147	
9	1:737,9	0,135	37 (138*)	27 (116 [*])	220	176	
10	1:1033,1	0,096	52	40	283	210	
11	1:1464,3	0,068	74	65	316	290	
12	1:2024,8	0,049	173	146	354	311	
13	1:2834,7	0,035	217	198	469	356	
14	1:3968, 6	0,025	231	210	517	479	
15	1:5566,0	0,0178	303	267	609	551	
К			389	682			

Примітки: К — контроль; ^{*} — з сироваткою крові; **1**) — бактерицидне розведення з сироваткою крові за різної експозиції після 24 год. інкубації; **2**) — чисте бактерицидне розведення за 10- та 30-хвилинної експозиції після 24 год. інкубації.
бних підприємствах. Його можна використовувати для очищення води та знищення хвороботворних мікроорганізмів у водогонах, фільтрах, водонапірних баштах тощо.

		Vouvoumpouig %	К				
№ колби	Розведення		після	24 год.	піс.	після 48	
					Г	год.	
			I	Експози	ція, хв	ія, хв.	
		itonitenipaita, 70	10	30	10	30	Бактер розве
1	1:50	2,0	_	_	_	_	
2	1:70	1,428	_	_	_	2	1)
3	1:98	1,020	_	—	7	3	
4	1:137,2	0,728	_	—	15	10	2)
5	1:192,1	0,520	(6*)	(5*)	22	29	
6	1:268,9	0,371	(11 [*])	(10 [*])	44	37	
7	1:376,5	0,265	 (15 [*])	 (13 [*])	53	59	3)
8	1:527,1	0,189	4 (10 [*])	(10*)	65	47	4)
9	1:737,9	0,135	8 (11 [*])	5 (9 [*])	40	27	
10	1:1033,1	0,096	$5 (7^*)$	(13*)	22	18	
11	1:1464,3	0,068	10	12	112	86	
12	1:2024,8	0,049	15	19	54	51	
13	1:2834,7	0,035	36	58	69	56	
14	1:3968, 6	0,025	30	19	117	89	
15	1:5566,0	0,0178	33	55	161	149	
К		—	57	119			

ТАБЛИЦЯ 4. Результати вивчення бактерицидного розведення дезінфікуючого засобу на основі наночастинок срібла та молочної кислоти щодо *S. aureus*; n = 5.⁴

Примітки: К — контроль; * — з сироваткою крові; 1) — чисте бактерицидне розведення за 30 хв. експозиції після 48 год. інкубації; 2) — бактерицидне розведення з сироваткою крові за різної експозиції після 24 год. інкубації; 3) — чисте бактерицидне розведення за 10 хв. експозиції після 24 год. інкубації; 4) — чисте бактерицидне розведення за 30 хв. експозиції після 24 год. інкубації. На відміну від хемічно синтезованих складників дезінфектантів, залишки яких можуть спричиняти токсичну дію, потрапляючи в організм людини і тварин, дезінфектант на основі молочної кислоти та наночастинок срібла є натуральним і безпечним.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

- 1. Е. В. Золотухина, Б. А. Спиридонов, В. И. Федянин, Сорбционные и хроматографические процессы, 10, вып. 11: 78 (2010).
- 2. Л. А. Кульський, Л. В. Григор'єва, А. М. Касьяненко та ін., Доповіді АН УРСР. Серія Б: Хімія, біологія і медицина, 4 (1987).
- 3. A. Burd, Nano Silver: Environmental Health Effects. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences (2018); doi: 10.1016/B978-0-12-409548-9.11732-4.
- 4. В. Л. Коваленко, Міжвідомчий тематичний науковий збірник УААН «Ветеринарна медицина», 93: 215 (2010).
- 6. В. О. Маланчук, З. Р. Ульберг, А. В. Рибачук та ін., *Журнал НАМН* України, 18, №3: 384 (2012).
- J. Liu, D. A. Sonshine, and R. H. Hurt, 2010 AIChE Annual Student Conference (7-12 November, 2010, Salt Lake City, Utah, USA); J. Liu, D. A. Sonshine, S. Shervani, and R. H. Hurt, American Chemical Society Nano, 4, No. 11: 6903 (2010).
- С. В. Шуляк, Д. А. Засскін, К. Г. Лопатько, Сучасне птахівництво, 2, №135: 25 (2014).
- Ф. В. Баллюзек, А. С. Куркуев, В. Я. Сквирский, Лечебное серебро и медицинские нанотехнологии (Москва: Диля: 2008).
- З. Бернавски, Коллоидное серебро натуральный заменитель антибиотиков (Москва: Корал Клаб: 1999).
- 11. Chi-Yea Yang, Yu-Hsin Kao, and Tan-Yi Huang, 2008 8th IEEE Conference on Nanotechnology; doi:10.1109/nano.2008.266.
- 12. D. A. Zasiekin, M. D. Kucheruk, V. V. Melnyk, R. O. Dymko, *Сучасне птахівництво*, **5–6**: 35 (2017).
- 13. В. В. Отченашко, Науково-практичні рекомендації використання молочної кислоти у тваринництві (Київ: 2012).
- Н. Н. Вольский, В. И. Селедцов, Γ. Ю. Любимов, Коллоидное серебро. Физико-химические свойства. Применение в медицине (Новосибирск: 1992) (Препринт/Сиб. отд. РАН. Институт катализа им. Г. К. Борескова. №1, 1992), с. 31-52.
- 15. М. Д. Кучерук, Д. А. Засекин, Ukrainian Journal of Ecology, 7, №1: 71 (2017); doi:10.15421/201710.
- I. Sondi and B. Salopek-Sondi, Journal of Colloid and Interface Science, 275, No. 1: 177 (2004); doi: 10.1016/j.jcis.2004.02.012.

REFERENCES

1. E. V. Zolotukhina, B. A. Spiridonov, and V. I. Fedyanin, Sorbtsionnyye i Khromatograficheskie Protsessy, 10, No. 11: 78 (2010) (in Russian).

ВИКОРИСТАННЯ КОМПОЗИЦІЇ НАНОРОЗЧИНІВ Аg ТА МОЛОЧНОЇ КИСЛОТИ 619

- 2. L. A. Kulskyi, L. V. Hryhorieva, A. M. Kasiyanenko et al., Dopovidi AN URSR. Seriya B: Khimiia, Biologiya i Medytsyna, 4 (1987).
- A. Burd, Nano Silver: Environmental Health Effects. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences (2018); doi: 10.1016/B978-0-12-409548-9.11732-4.
- 4. V. L. Kovalenko, Mizhvidomchyy Tematychnyy Naukovyy Zbirnyk UAAN 'Veterynarna Medytsyna', 93: 215 (2010) (in Ukrainian).
- V. O. Malanchuk, Z. R. Ulberg, A. V. Rybachuk et al., *Zhurnal NAMN Ukrainy*, 18, No. 3: 384 (2012) (in Ukrainian).
- J. Liu, D. A. Sonshine, and R. H. Hurt, 2010 AIChE Annual Student Conference (7-12 November, 2010, Salt Lake City, Utah, USA); J. Liu,
 D. A. Sonshine, S. Shervani, and R. H. Hurt, American Chemical Society Nano, 4, No. 11: 6903 (2010).
- S. V. Shuliak, D. A. Zasiekin, and K. H. Lopatko, Suchasne Ptakhivnytstvo, 2, No. 135: 25 (2014).
- 9. F. V. Ballyuzek, A. S. Kurkuev, and V. Ya. Skvirskiy, *Lechebnoe Serebro i* Meditsinskie Nanotekhnologii (Moscow: Dilya: 2008) (in Russian).
- 10. Z. Bernavski, Kolloidnoye Serebro Natural'nyy Zamenitel' Antibiotikov (Moscow: Koral Klab: 1999) (in Russian).
- 11. Chi-Yea Yang, Yu-Hsin Kao, and Tan-Yi Huang, 2008 8th IEEE Conference on Nanotechnology; doi:10.1109/nano.2008.266.
- 12. D. A. Zasiekin, M. D. Kucheruk, V. V. Melnyk, and R. O. Dymko, Suchasne Ptakhivnytstvo, 5-6: 35 (2017).
- 13. V. V. Otchenashko, Naukovo-Praktychni Rekomendatsii Vykorystannya Molochnoi Kysloty u Tvarynnytstvi (Kyiv: 2012).
- N. N. Vol'skiy, V. I. Seledtsov, and G. Yu. Lyubimov, Kolloidnoe Serebro. Fiziko-Khimicheskie Svoistva. Primenenie v Medicine. Preprint No. 1 (Novosibirsk: 1992) (Sib. Otd. RAN. Institut Kataliza im. G. K. Boreskova. No. 1, 1992), p. 31-52 (in Russian).
- 15. M. D. Kucheruk and D. A. Zasekin, *Ukrainian Journal of Ecology*, 7, No. 1: 71 (2017); doi:10.15421/201710 (in Russian).
- I. Sondi and B. Salopek-Sondi, Journal of Colloid and Interface Science, 275 No. 1: 177 (2004); doi: 10.1016/j.jcis.2004.02.012.

National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine, 15, Heroes of the Defence Str., UA-03041 Kyiv, Ukraine

³ **TABLE 3.** Results of bactericidal dilution of a disinfectant for *E. coli*; n = 5.

⁴ **TABLE 4.** Results of bactericidal dilution of disinfectant based on silver nanoparticles and lactic acid relative to S. aureus; n = 5.

¹ TABLE 1. Preparation of working solutions of disinfectant based on silver nanoparticles and lactic acid. ² TABLE 2. Bactericidal effectiveness of disinfectant based on silver nanoparticles and lactic

acid in vitro; n = 3.

© 2019 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 81.05.Lg, 81.16.Fg, 83.80.Mc, 87.85.jf, 87.85.Rs, 87.85.M-

Нові технології ефективного захисту текстилю від мікробіологічних пошкоджень

I. А. Мартиросян¹, О. В. Пахолюк², Б. Д. Семак³, О. З. Комаровська-Порохнявець⁴, В. І. Лубенець⁴, С. А. Памбук¹

¹Одеська національна академія харчових технологій, вул. Канатна, 112, 65039 Одеса, Україна ²Луцький національний технічний університет, вул. С. Ковальської, 29, 43008 Луцьк, Україна ³Львівський торгівельно-економічний університет, вул. Туган-Барановського, 10, 79000 Львів, Україна ⁴Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бендери, 12, 79013 Львів, Україна

В останні роки в обробному текстильному виробництві йде постійний пошук більш досконалих та екологічно безпечних засобів для антимікробного оброблення целюлозовмісних тканин різного цільового призначення. Адже проблема захисту текстильних матеріялів і виробів від мікробіологічної деструкції складна та багатогранна, та її успішне вирішення вимагає скоординованих і цілеспрямованих зусиль фахівців різного профілю. Особливо актуальним є пошук ефективних шляхів захисту від мікробіологічної деструкції текстильних матеріялів. І нині одним із таких способів захисту є надання текстильним матеріялам біоцидних властивостей, що не тільки запобігає розвитку та росту бактерій, але й може забезпечити високий рівень зносостійкости тканин. Одним із напрямів цієї роботи є впровадження нових видів біоцидних препаратів для надання целюлозовмісним тканинам одночасно біостійкости, атмосферостійкости й екологічної безпечности. Нами вперше вивчено можливість використання нових препаратів на основі тіосульфонатів для антимікробного захисту текстильних матеріялів. Обґрунтовано актуальність пошуку нових екологічних біоцидних препаратів для антимікробного оброблення текстильних матеріялів, зокрема для виготовлення спеціяльного одягу. Розроблено технологію надання антимікробних властивостей целюлозовмісним текстильним матеріялам

621

спеціяльного призначення. Експериментально встановлено мінімально дієву концентрацію біоцидних речовин тіосульфонатної структури для надання біостійкости. Обґрунтовано вибір критеріїв оцінки ефективности використання біоцидних препаратів тіосульфонатної структури для оброблення целюлозовмісних тканин і спеціяльного одягу з них. Визначено антимікробну активність біоцидних препаратів тіосульфонатної структури ЕТС, МТС та АТС. Встановлено, що величина зони затримки росту мікроорганізмів залежить не тільки від фізіологічної групи і виду бактерій- і грибів-біодеструкторів, але й від волокнистого складу тканини.

In recent years, there is a constant search for more advanced and environmentally friendly means for antimicrobial treatment of cellulosecontaining tissues of various intended uses in the textile industry. After all, the problem of protecting textile materials and products from microbiological destruction is complex and multifaceted, and its successful solution requires the coordinated and purposeful efforts of specialists of various profiles. The particular relevance is a search for effective ways of protecting against microbiological destruction of textile materials. And today, one of such methods of protection is to provide textiles with biocidal properties, which not only prevents the growth of bacteria, but can also provide a high level of wear resistance of tissues. One of the directions of this work is the introduction of new types of biocidal preparations to provide cellulose-based materials at the same time with bioresistance, weather resistance, and environmental safety. We first study the possibility of using new preparations based on thiosulfonates for antimicrobial protection of textile materials. The actuality of search of new ecological biocidal preparations for antimicrobial treatment of textile materials, in particular for fabrication of special clothes, is substantiated. The technology of providing antimicrobial properties to cellulosic-textile materials of special purpose is developed. The minimum effective concentration of biocidal substances of the thiosulfonate structure has been experimentally established to provide bioresistance. The choice of criteria for assessing the effectiveness of using biocidal preparations of the thiosulfonate structure for processing cellulose-containing fabrics and special clothing from them is substantiated. Antimicrobial activity of biocidal preparations of thiosulfonate structure of ETS, MTS and ATS is determined. As revealed, the magnitude of delay in the growth zone of microorganisms depends not only on the physiological group and the type of the bacteria and fungi biodestructors, but also on the fibre composition of tissue.

В последние годы в текстильном производстве идёт постоянный поиск более совершенных и экологически безопасных средств для антимикробной обработки целлюлозосодержащих тканей различного целевого назначения. Ведь проблема защиты текстильных материалов и изделий от микробиологической деструкции — сложная и многогранная, и её успешное решение требует скоординированных и целенаправленных усилий специалистов различного профиля. Особенно актуальным явля-

ется поиск эффективных путей защиты от микробиологической деструкции текстильных материалов. И сегодня одним из таких способов защиты является придание текстильным материалам биоцидных свойств, предотвращая при этом развитие и рост бактерий с одновременным обеспечением высокого уровня износостойкости тканей. Одним из направлений этой работы является внедрение новых видов биоцидных препаратов для придания целлюлозосодержащим тканям биостойкости, атмосферостойкости и экологической безопасности. Нами впервые изучена возможность использования новых препаратов на основе тиосульфонатов для антимикробной защиты текстильных материалов. Обоснована актуальность поиска новых экологических биоцидных препаратов для антимикробной обработки текстильных материалов, в частности для изготовления специальной одежды. Разработана технология придания антимикробных свойств целлюлозосодержащим текстильным материалам специального назначения. Экспериментально установлена минимально эффективная концентрация биоцидных веществ тиосульфонатной структуры для придания биостойкости. Обоснован выбор критериев оценки эффективности использования биоцидных препаратов тиосульфонатной структуры для обработки целлюлозосодержащих тканей и специальной одежды из них. Определена антимикробная активность биоцидных препаратов тиосульфонатной структуры ЕТС, МТС и АТС. Установлено, что величина зоны задержки роста микроорганизмов зависит не только от физиологической группы и вида бактерий- и грибов-биодеструкторов, но и от волокнистого состава ткани.

Ключові слова: целюлозовмісні тканини, біостійкість, тіосульфонати, біоцид.

Keywords: cellulosic fabrics, bioresistance, thiosulfonates, biocide.

Ключевые слова: целлюлозосодержащие ткани, биостойкость, тиосульфонаты, биоцид.

(Отримано 3 липня 2019 р.)

1. ВСТУП

В останні роки в обробному текстильному виробництві йде постійний пошук більш досконалих і екологічно безпечних технологій використання наноматеріялів для антимікробного оброблення целюлозовмісних текстильних матеріялів різного цільового призначення. Зокрема, питанню розробки текстильних матеріялів з антимікробними властивостями присвячено багато праць вчених, якими встановлено, що захист натуральних текстильних матеріялів від біодеструкції можливий завдяки дії біоцидних речовин, а деякі з них навіть сприяють поліпшенню ужиткових властивостей [1–10]. Але, незважаючи на наявні розробки, сьогодні проблема мікробіологічної стійкости текстильних матеріялів, які експлуатуються в різних кліматичних зонах, залишається достатньо актуальною. Адже на світовому ринку до теперішнього часу переважають традиційні біоцидні препарати: хлорактивні, четвертинні амонійові сполуки, а також сполуки, які містять токсичні речовини міді, кадмію, олова, свинцю тощо. І разом з тим, є ряд проблем при створенні текстильних матеріялів із бактерицидними властивостями. Сучасні біоцидні речовини, хоча й пригнічують ріст більшости мікроорганізмів, але недостатньо ефективні, а деякі з них токсичні та небезпечні для людини і навколишнього середовища.

Відомо, що одним з найпоширеніших видів руйнування текстильних матеріялів під впливом навколишнього середовища є їхнє мікробіологічне пошкодження, яке відбувається внаслідок розвитку трьох основних типів мікроорганізмів: бактерій, актиноміцетів і грибів. Також відомий той факт, що на поверхні будь-якого текстильного волокна можна виявити мікрофлору, яка при високій відносній вологості повітря й оптимальній для свого розвитку температурі здатна з часом освоювати волокна в якості поживного субстрату і призводити до руйнування їх [1, 11].

Найбільш схильні до мікробіологічних пошкоджень текстильні матеріяли на основі натуральних волокон — бавовняні, лляні та інші, які утилізуються сапрофітною мікрофлорою в колообігу біогенних речовин. Проте, і сьогодні проблема мікробіологічної стійкости текстильних матеріялів, які експлуатуються в різних кліматичних зонах, особливо з підвищеною вологою, зокрема в морських зонах, залишається достатньо актуальною [12–15].

Процес мікробіологічного розкладу рослинних волокон проходить по-різному і з різною інтенсивністю, залежно від умов зберігання й експлуатації готових виробів. Вплив мікроорганізмів зростає в результаті тривалого зберігання сировини й експлуатації готових виробів у вологих приміщеннях, при постійному контакті з ґрунтом або водою. Розвиток грибів у виробах виявляється у вигляді плям різного кольору, а саме, жовто-помаранчеві плями є результатом розвитку грибів Oidium aurautiacum, Aspergillus flavus, A.ochraceus, A.glaucus; зелені та оливковозелені — Penicillium crustosum, P.glaucum, Aspergillus versicolor, A.glaucus, A.fumigatus, a також Trichoderma viride i pogy Botrytis; червоні плями — Aspergillus ruber, A.roseus; фіолетові плями гриби роду Fusarium; бронзові плями — гриби роду Cladosporium (C.herbarum); темно-бронзові та чорні плями — Mucor mucedo, Rhizopus nigricans, Aspergillus niger, A.terreus, а також гриби родів Stemphylium i Curvularia [12, 13].

Надмірний ріст і розвиток мікроорганізмів різноманітний і небажаний, тому що з появою неприємного запаху, пліснявих плям чи зміни забарвлення вони можуть призвести до пониження ужиткових властивостей, зокрема зносостійкости текстильних матеріялів.

У зв'язку з цим сьогодні в усьому світі актуальним є пошук малотоксичних біоцидних препаратів [15-20], які не тільки вирішили б проблему захисту текстильних матеріялів і виробів від мікробіологічного руйнування, але й уможливили б підвищити якісні характеристики. І одним із нових перспективних екологічних розроблень в цьому напрямі сьогодні можна вважати біоцидні препарати тіосульфонатної структури, синтезовані на кафедрі технології біологічно активних сполук, фармації та біотехнології Національного університету «Львівська політехніка». Дані біоцидні препарати ефективно використовуються як біоциди для захисту лакофарбових товарів, добавки для захисту від біопошкоджень мастильно-охолоджувальних рідин, біоцидна складова антикорозійної композиції для трубопроводів систем оборотного водопостачання, нафтопродуктів, будівельних матеріялів і конструкцій, альгіциди для захисту поверхонь, пакувальних матеріялів, для стерилізації культуральної рідини у біотехнологічних виробництвах тощо [21-24].

Тіосульфонатні біоциди ще не були апробовані в легкій промисловості, і нами вперше було вирішено експериментально дослідити антимікробні властивості даних препаратів для текстилю. Це продиктовано не тільки широким спектром дії тіосульфонатних сполук, але й спробою вирішити проблему пошуку малотоксичних та екологічних біоцидів [25, 26]. Дані препарати, на нашу думку, можуть ідеально підходити під термінологію «екологічні біоциди», оскільки вони є також діючою субстанцією для лікування різних мікозів шкіри й оніхомікозу нігтів, конкурентоздатного з нізоралом і клотрімазолом. Екологічність та нешкідливість даних препаратів також підтверджено розробниками за результатами досліджень на щурах [25].

Враховуючи вищезазначене, логічно припустити, що дані препарати абсолютно нешкідливі для організму людини та навколишнього середовища, і має сенс експериментально доводити доцільність використання їх також і в текстильній промисловості, де тіло людини прямо контактує із тканинами.

Тому представляється доцільним досліджувати можливість використання нових препаратів на основі тіосульфонатів для антимікробного захисту текстильних матеріялів.

В даній роботі ми обмежилися постановкою та пошуком шляхів вирішення тільки деяких аспектів цієї багатогранної проблеми. Назвемо основні з них: — вивчення можливости та обґрунтування доцільности використання нових типів антимікробних препаратів тіосульфонатної природи для надання одяговим бавовняно-поліефірним різнокомпонентним тканинам одночасно біостійкости та екологічної безпечности;

— використання досліджуваних тканин, модифікованих даними препаратами, для створення на їхній основі вітчизняного спеціяльного одягу для потреб портових робітників, рибалок, мисливців та інших.

Доцільність використання нових антимікробних препаратів для захисту текстильних матеріялів від мікробіологічних пошкоджень має базуватися на врахуванні наступних основних чинників:

— визначення наявности на досліджуваних одягових матеріялах і виробах мікроорганізмів (бактерій і грибів), які є основними біодеструкторами текстильних матеріялів і виробів;

— вибір та обґрунтування бактерій і тест-грибів, які спричиняють реальний процес пошкодження досліджуваних бавовнянополіефірних одягових тканин;

— обґрунтування вибору критеріїв оцінки ефективности використання біоцидних препаратів тіосульфонатної структури для оброблення дослідних варіянтів тканин і спеціяльного одягу з них.

Окрім цього, новітні біоцидні препарати мають:

1) забезпечувати високий і стабільний ефект біостійкости досліджуваного матеріялу при мінімальній його концентрації на волокні;

2) бути нетоксичними для людини при використанні їх у процесі оброблення тканин;

3) не мати неґативного впливу на зміну механічних, фізичних та й естетичних властивостей досліджуваних текстильних матеріялів і виробів в процесі експлуатації їх;

4) бути зручними й економічними в процесі використання їх при загальному обробленні текстильних матеріялів;

5) забезпечувати заданий термін експлуатації спеціяльного одягу;

6) гарантувати високу конкурентоздатність апретируваних цими препаратами текстильних одягових матеріялів і виробів;

7) бути економічно вигідним у використанні їх для вітчизняних текстильних підприємств.

При цьому слід врахувати вітчизняний і зарубіжний досвід використання подібних типів антимікробних обробних препаратів текстильного призначення за останні роки.

Слід зазначити, що в даній роботі ми обмежимося розглядом тільки тих літературних джерел, які безпосередньо пов'язані із

пошуком ефективних шляхів захисту целюлозовмісних одягових текстильних матеріялів від дії на них целюлозоруйнувальних і патогенних мікроорганізмів [27–30].

Авторами роботи [27] вивчено наявність і доведено доцільність використання тіосульфонатних препаратів не тільки для захисту від пошкоджень фітопатогенними мікроорганізмами, але й від волокноруйнувальних мікроорганізмів текстилю, враховуючи широкий спектер антимікробної дії названих препаратів.

Встановлено, що препарати ETC, MTC і ATC за комплексом своїх експлуатаційних властивостей відповідають сучасним вимогам антимікробних препаратів текстильного призначення, і вони можуть бути рекомендовані для ефективного захисту від мікробіологічних пошкоджень текстильних матеріялів і виробів різного цільового призначення та волокнистого складу, особливо із вмістом целюлозних волокон.

Автором роботи [28] розроблено й обґрунтовано сучасну наукову класифікацію антимікробних препаратів текстильного призначення. Дано обґрунтування сфер застосування цих препаратів у текстильному виробництві. Основну увагу приділено наступним видам цих препаратів:

— мідь, олово, цинк, фтор та ртутьвмісні препарати;

— солі срібла, хромати, похідні ундециленової кислоти, саліциланілід;

— нафтенати, похідні сечовини, похідні фенолу;

— катамін, метацид та інші.

В роботі [29] вивчено можливість і обґрунтовано доцільність широкого використання поліфункціональних кремнійорганічних, фторорганічних і карбамольних обробних препаратів для надання текстильним матеріялам одягового, взуттєвого та технічного призначення одночасно декількох бажаних властивостей (біо- та атмосферостійкости, водотривкости й інших експлуатаційних властивостей). Дано порівняльну характеристику матеріялів, оброблених традиційними та поліфункціональними препаратами. Вивчено доцільність сучасного використання традиційних біоцидів та названих поліфункціональних препаратів. Розкрито роль біоцидного оброблення текстильних матеріялів у визначенні термінів їхнього зношування. Сформульовано концепцію формування заданої зносостійкости та формостійкости текстильних матеріялів, модифікованих антимікробними препаратами різної хемічної будови. Розкрито роль основних способів оброблення текстильних матеріялів у формуванні їхньої зносостійкости, формостійкости, гігієнічности й екологічної безпечности. Сформульовано та обґрунтовано вимоги до формування асортименту, властивостей, рівня якости та безпечности екотекстилю. Запропоновано алґоритм формування асортименту, рівня якости та безпечности екотекстилю. Значну увагу приділено пошуку нових ефективних способів захисту текстилю від мікробіологічної деструкції [30].

Метою нашої роботи є обґрунтування доцільности використання нових препаратів тіосульфонатної структури для антимікробного оброблення бавовняно-поліефірних тканин спеціяльного призначення.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Використовуючи для антимікробного оброблення досліджуваних тканин нові типи біоцидних препаратів тіосульфонатної структури ЕТС, МТС, АТС, авторами ставилися наступні завдання:

— пригнічення розвитку на досліджуваних тканинах і спеціяльному одязі з них шкідливих для людини умовно-патогенних і волокноруйнувальних мікроорганізмів;

— ефективний захист названих тканин і одягу з них від мікробіологічної деструкції в процесі експлуатації їх.

Об'єктами досліджень при вирішенні поставлених завдань були бавовняно-поліефірні одягові тканини, заправні дані яких наведено в табл. 1.

Антимікробне оброблення бавовняно-поліефірних одягових тканин проведено за наступною методикою. Зразки тканин просочувалися спирто-водним розчином (60/40) препаратів ЕТС, МТС і АТС у плюсовці за кімнатної температури і відносної вологости повітря у 63-65%. Потім ці зразки тканин відтискали на плюсовці до залишкової вологости у 6-8% і висушували за температури у 75, 60 і 50° С відповідно. Дієва концентрація препаратів ЕТС, МТС і АТС складала 0,05-0,5%; при цьому, опираючись на результати попередніх досліджень, можна стверджувати, що для захисту тканин від мікробіологічного руйнування мінімально дієва концентрація складає 0,05%, але при застосуванні 0,5% розчинів спостерігається ліпший фунгібактерицидний ефект, що уможливлює подовжити тривалість антимікробної дії після багаторазового прання.

У дослідженнях були використані культури грибів, що депоновані в Національному центрі штамів мікроорганізмів ДНКІБШМ: *Trihoderma viride* Pers. ex S.F. Gray, *Aspergillus niger* van Tieghem, *Penicillium funiculosum* Thom, *Paecilomyces variotii* Bainier, *Chaetomium globosum* Kunze. Активність сполук визначали суспензійною методою. Культури грибів вирощували на бульйоні Сабуро протягом 2 діб і витримували 3–5 днів у темному місці, після чого виготовляли суспензію спор у фізіологічному розчині з клітинним навантаженням у $2 \cdot 10^9$ КУО/мл за оптичним стандартом каламутности (Денсиламетр, Брно, Чехія). Готували 0,5% розчини досліджуваних сполук, які вносили у пробірки з

янту	Сировинний склад, %	Лінійна густина, <i>T</i> , текс		ц тення	Густина <i>Р</i> — число ниток на 100 мм		снева , г/м ²		
№ Bapi		основа	уток	Ви перепле	основа	уток	Поверх густина	Барвник	
1	бавовна — 100%	49	38	Саржеве	307	292	245	Прямий оранжевий Indosol	
2	бавовна — 50% поліефір — 50%	42	25	Саржеве	292	220	245	Дисперсний «Foron» RD-SN	
3	бавовна — 35% поліефір — 65%	40	23	Саржеве	278	227	220	Оптичний відбілювач CBS-X (OBA 351)	
4	бавовна — 20% поліефір — 80%	31	27	Комбіноване	247	198	220	Дисперсний зелений «Foron» Green — S	

ТАБЛИЦЯ 1. Характеристика заправних даних досліджуваних тканин.¹

середовищем Сабуро, з подальшими трикратними серійними розведеннями до 0,0002%. Інокуляцію проводили шляхом додавання у кожну пробірку суспензії тест-гриба з клітинним навантаженням у середовищі у 10^6 КУО/мл, перемішували вміст, скошували на штативі для збільшення площі аерації. Інкубацію проводили в термостаті за температури у 28°С. Повторюваність досліду — триразова. Облік розвитку тест-культур проводили щоденно впродовж двох тижнів. Визначали наявність або відсутність росту порівняно з контролем, яким було рідке поживне середовище без досліджуваної сполуки.

Показники мінімальної бактерицидної/фунгіцидної концентрації (МБК/МФК) та мінімальної інгібуючої концентрації (МІК) сполук вивчали за допомогою методи серійних розведень за стандартною методикою.

Дослідження бактеріостійкости та грибостійкости зразків тканин здійснювали за стандартною методикою [31]. Зразки тканин (20×20 мм) попередньо обробляли тіосульфоестерами (контрольні зразки тканин не містили тіосульфонатів). Для досліду використовували стерильні середовища — м'ясо-пептонний агар (МПА) для бактерій і сусло-агар (СА) для грибів. У випробуваннях використовували наступні види мікроорганізмів: бактерії *Esche*?ichia coli, Staphylococcus aureus, Mycobacterium luteum та гриби Candida tenuis, Aspergillus niger, які здебільшого руйнують текстильні волокна. Для цього у чашки Петрі наливали стерильне й охолоджене до $40-45^{\circ}$ С агаризоване середовище, у яке попередньо інокулювали суспензію мікроорганізмів (мікробне навантаження: бактерій — 10^9 КУО/мл; спор грибів — 10^7 КУО/мл). Виготовлені зразки занурювали у агаризоване середовище, чашки з дослідними та контрольними зразками інкубували в термостаті 24-48 год. за температури у 37° С для пророщення бактерій та 48-72 год. за температури $28-30^{\circ}$ С — для грибів.

Оцінку величини антимікробного ефекту на досліджуваних бавовняно-поліефірних одягових тканинах після оброблення їх препаратами ЕТС, МТС та АТС проводили за критерієм зменшення зони росту колоній мікроорганізмів (у [мм]) на досліджуваних тканинах.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Показники мінімальної концентрації біоцидних препаратів тіосульфонатної структури для фунгіцидного (А) та фунгістатичного (Б) оброблень бавовняно-поліефірних одягових тканин для захисту їх від біодеструкції волокноруйнувальними мікроорганізмами наведено в табл. 2.

Встановлено, досліджувані сполуки проявили вибіркову дію стосовно різних культур грибів. Зокрема, найбільш ефективною сполукою, що виявила фунгістатичний ефект за концентрації у 0,006%, щодо більшости тест-культур є ЕТС. Дещо нижчі показники фунгіцидної дії спостерігаються при дії МТС та АТС, проте за концентрації у 0,003% виявилася мінімальна фунгістатична

	Мінімальна дієва концентрація, %						
Вид мікроорганізмів	ETC		MTC		ATC		
	Α	Б	Α	Б	А	Б	
Trichoderma viride	0,055	0,006	0,055	0,012	0,025	0,012	
Aspergillus niger	0,055	0,0185	0,05	0,008	0,05	0,008	
Penicillium funiculosum	0,0185	0,006	0,0185	0,006	0,0185	0,006	
Paecilomyces variotii	0,0185	0,006	0,0625	0,003	0,625	0,003	
Chaetomium globosum	0,055	0,006	0,055	0,006	0,12	0,03	

ТАБЛИЦЯ 2. Мінімальна концентрація біоцидних препаратів тіосульфонатної структури для фунгіцидного (А) та фунгістатичного (В) оброблень бавовняно-поліефірних одягових тканин.²

НОВІ ТЕХНОЛОГІЇ ЕФЕКТИВНОГО ЗАХИСТУ ТЕКСТИЛЮ ВІД ПОШКОДЖЕНЬ 631

дія щодо Paecilomyces variotii.

З метою підбору ефективної мінімальної інгібуючої, бактерицидної та фунгіцидної концентрацій досліджуваних речовин для подальшого оброблення тканинних зразків встановлено показники МІК, МБК і МІК тіосульфонатних сполук методою серійних розведень. Результати цих досліджень представлено у табл. 3 і 4.

За аналізою результатів протигрибкової активности прослідковується найбільш ефективна фунгістатична дія досліджуваних сполук на ріст дріжджів *Candida tenuis* (МІК становила 1,9–3,9 мкг/мл). Проте, найістотнішу фунгіцидну дію щодо *C.tenuis*, *A.niger* виявив ЕТС.

Наступним етапом досліджень було вивчення бактеріостійкости та грибостійкости зразків тканин, оброблених ЕТС, МТС та АТС за концентрації у 0,5%.

Інгібуюча дія характеризується тим, що над зразком тканини ріст популяції мікроорганізмів відсутній. Ефективна дія характеризується тим, що навколо тканини є зона повної затримки, що переходить у зону сильної затримки та потім у зону часткової затримки розвитку мікроорганізмів.

Одержані результати досліджень наведено на рис. 1.

ТАБЛИЦЯ 3. Показники мінімальної бактерицидної концентрації (МБК) і мінімальної інгібуючої концентрації (МІК) сполук за методою серійних розведень.³

	Культури бактерій									
Сполука	Escherichia coli		Staphylococcus aureus		Mycobacterium luteum					
	МІК, мкг/мл	МБК, мкг/мл	МІК, мкг/мл	МБК, мкг/мл	МІК, мкг/мл	МБК, мкг/мл				
ETC	62,5	62,5	31,2	62,5	15,6	31,2				
MTC	62,5	125,0	31,2	62,5	7,8	31,2				
ATC	31,2	62,5	3,9	31,2	3,9	7,8				

ТАБЛИЦЯ 4. Показники мінімальної фунгіцидної концентрації (МФК) і мінімальної інгібуючої концентрації (МІК) сполук за методою серійних розведень.⁴

	Культури грибів							
Сполука	Candid	a tenuis	Aspergilllus niger					
	МІК, мкг/мл	МФК, мкг/мл	МІК, мкг/мл	МФК, мкг/мл				
ETC	1,9	7,8	7,8	62,5				
MTC	3,9	7,8	31,2	62,5				
ATC	3,9	7,8	15,6	62,5				



Рис. 1. Антимікробна активність целюлозовмісних тканин, оброблених препаратами ЕТС, МТС та АТС.⁵

На рисунку 1 дано порівняльну характеристику зони затримки росту деяких видів целюлозоруйнувальних і умовно-патогенних бактерій, цвілевого та дріжджового грибів на бавовнянополіефірних одягових тканинах в результаті антимікробного оброблення них препаратами ЕТС, МТС та АТС. Згідно з результатами досліджень та аналізи даних рис. 1, нами встановлено, що обрані нами для антимікробного оброблення бавовнянополіефірних одягових тканин тіосульфонатні препарати ЕТС, МТС та АТС вибірково гальмують життєдіяльність наявних на цих тканинах мікроорганізмів. Про це переконливо свідчать числові значення показників зони затримки росту колоній тесткультур обраних бактерій і грибів.

Дані рисунку 1 демонструють певну антимікробну активність досліджуваних біоцидних препаратів, яка більшою мірою проявилася проти *C.tenuis*, *M.luteum*, дещо меншою — проти *S.aureus* на всіх тканинах. Але слід зазначити, що ця активність дещо понижується паралельно із пониженням вмісту бавовни в них. Особливо слід відзначити відсутність антигрибкової активности усіх досліджуваних сполук на зразку № 4 — тканині із найменшим вмістом бавовни та АТС на тканині із вмістом бавовни у 35%.

Винятком є наявність росту *A.niger* на зразку № 3, обробленим АТС, та № 4, обробленим МТС, інтенсивність якого дорівнювала 50% від росту навколо зразка. На розвиток *Escherichia coli* присутність усіх трьох біоцидних речовин тіосульфонатної структури позначилася лише на бавовняній тканині, і зона затримки росту цієї культури була найменшою.

При цьому встановлено, що величина зони затримки росту обраних тест-культур мікроорганізмів залежить не тільки від тіосульфонату, обраного для оброблення досліджуваних тканин, і їхньої концентрації на волокні, але й від фізіологічної групи та виду бактерій- і грибів-біодеструкторів, які знаходяться на тканині, а також волокнистого складу самих тканин (відповідного співвідношення бавовняних і поліефірних волокон у досліджуваних тканинах).

Так, наприклад, при аналізі результатів на зразку № З із вмістом волокон бавовни у 35% та поліефіру у 65% спостерігається наступне: на інгібування росту бактерій *Mycobacterium luteum* і *Staphylococcus aureus* впливають всі обрані сполуки — ЕТС, МТС та АТС, проте бактерицидний ефект щодо *Escherichia coli* спостерігається тільки від ЕТС.

Що стосується росту колоній грибів *A.niger* і дріжджових грибів *C.tenuis* на даній тканині, то фунгістатична дія спостерігається тільки за дії ЕТС і МТС (рис. 1).

Зокрема, нами було встановлено, що грибостійкість зразка № 1 (100% бавовна), обробленого ЕТС і МТС, зберігається протягом тривалого часу в порівняні з контрольним зразком, який вже на другу добу інкубації повністю був уражений міцелієм *A.niger* (рис. 2).

Для обґрунтування доцільности використання для антимікробного оброблення досліджуваних тканин окремих видів тіосульфонатних сполук нами було зіставлено показники зон затримки росту всіх обраних нами тест-культур бактерій і грибів на прикладі чистобавовняної (зразок № 1) і бавовняно-поліефірної (20/80%) тканин (зразок № 4). В результаті встановлено:



Рис. 2. Грибостійкість зразка № 1, обробленого ЕТС і МТС в концентрації у 0,5% щодо Aspergillus niger.⁶

— на чистобавовняній тканині найбільш дієвим для інгібування росту тест-культур бактерій і грибів виявився ETC;

— на бавовняно-поліефірній тканині (20% бавовни і 80% поліефіру) ЕТС придатний для пригнічення росту обраних тесткультур (окрім *E.coli*).

Як видно із зіставлення показників зони затримки росту мікроорганізмів на бавовняно-поліефірних одягових тканинах в результаті оброблення їх сполуками ЕТС, МТС та АТС, ліпший ефект біостійкости досягається на чистобавовняних і змішаних тканинах з домінувальним вмістом бавовняних волокон.

4. ВИСНОВКИ

Вивчено можливість і обґрунтовано доцільність використання у вітчизняному текстильному виробництві тіосульфонатних обробних препаратів ЕТС, МТС і АТС для антимікробного оброблення бавовняно-поліефірних одягових тканин з метою ефективного захисту їх від біодеструкції целюлозоруйнувальними та патогенними мікроорганізмами.

Встановлено, що величина зони затримки росту обраних тесткультур мікроорганізмів залежить не тільки від обраного тіосульфонатного препарату, обраного для оброблення досліджуваних тканин, і їхньої концентрації на волокні, але й від фізіологічної групи та виду бактерій- і грибів-біодеструкторів.

Основною перевагою біоцидних препаратів тіосульфонатної структури є те, що використання їх ґарантує досягнення на бавовняно-поліефірних одягових тканинах високої та стабільної біостійкости без погіршення їхньої гігієнічности й екологічної безпечности.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

- I. S. Galik and B. D. Semak, Problems of Formation and Evaluation of Ecological Safety of Textiles (Lviv: 2014) (in Ukrainian); I С. Галік, Б. Д. Семак, Проблеми формування та оцінки екологічної безпеки текстилю (Львів: 2014).
- 2. R. L. Gettings and B. L. Triplett, American Association of Textile Chemists and Colorists Book of Papers (Research Triangle Park, NC: 1978), p. 259.
- 3. P. A. Glubish et al., High-Tech, Competitive and Environmentally Oriented Fibrous Materials and Products from Them (Kyiv: Ariste: 2007) (in Ukrainian); П. А. Глубиш та ін., Високотехнологічні, конкурентоспроможні та екологічно орієнтовані волокнисті матеріали та вироби з них (Київ: Арісте: 2007).
- 4. G. E. Krichevskiy, Nano-, Bio-, Khimicheskie Tekhnologii v Proizvodstve Novogo Pokoleniya Volokon, Tekstilya i Odezhdy (Moscow: Izvestiya: 2011) (in Russian).

НОВІ ТЕХНОЛОГІЇ ЕФЕКТИВНОГО ЗАХИСТУ ТЕКСТИЛЮ ВІД ПОШКОДЖЕНЬ 635

- 5. A. Zille, L. Almeida, T. Amorim, N. Carneiro, M. F. Esteves, C. J. Silva, and A. P. Souto, *Mater. Express. Res.*, 1: 032003 (2014).
- A. Hanczvikkel, A. Vig, and A. Toth, J. Ind. Text., 48, No. 7: 1113 (2019); https://doi.org/10.1177/1528083718754901.
- 7. H. E. Emam, 3 Biotech., 9, No. 1: 29 (2019); 10.1007/s13205-018-1562-y.
- 8. R. Dastjerdi and M. A. Montazer, Colloids Surf. B: Biointerfaces, 79: 5 (2010); https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.03.029.
- A. Farouk, S. Moussa, M. Ulbricht, and T. Textor, Int. J. Carbohydr. Chem., 2012: 693629 (2012); http://dx.doi.org/10.1155/2012/693629.
- C. Zhou, M. Wang, K. Zou, J. Chen, Y. Zhu, and J. Du, ACS Macro Lett., 2: 1021 (2013); https://doi.org/10.1021/mz400480z.
- 11. I. A. Martirosyan and O. V. Pakholiuk, International Multidisciplinary Conference 'Science and Technology of the Present Time: Priority Development Directions of Ukraine and Poland' (2018) (in Ukrainian).
- 12. I. A. Martirosyan and O. V. Pakholiuk, Materials of the 5th International Scientific and Practical Conference 'Innovations in the Management of Assortment, Quality and Safety of Goods and Services' (2018) (in Ukrainian).
- A. Upadhyay, I. Upadhyaya, A. Kollanoor-Johny, and K. Venkitanarayanan, BioMed Res. Int., 761741 (2014); doi: 10.1155/2014/761741.
- 14. I. A. Martirosyan and O. V. Pakhluk, Materials of the International Scientific and Practical Conference of the Applicants of Higher Education and Young Scientists 'Youth-Science and Production-2018: Innovative Technologies of Light Industry' (2018) (Ukrainian).
- 15. E. Pakholiuk, I. Martirosyan, V. Lubenets, and O. Peredriy, *Technological Complexes*, 1, No. 15: 52 (2018).
- 16. I. C. Gouveia, Current Research, Technology and Education Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology (Ed. A. Méndez-Vilas) (Badajoz: Formatex Res Center: 2010), p. 407.
- M. Saleem, M. Nazir, M. S. Ali, H. Hussain, Y. S. Lee, N. Riaz, and A. Jabbar, *Nat. Prod. Rep.*, 27: 238 (2010); doi: 10.1039/B916096E.
- 18. M. B. Kasiri and S. Safapour, Environ. Chem. Lett., 12: 1 (2014).
- M. Shahid and F. Mohammad, Ind. Eng. Chem. Res., 52: 5245 (2013); https://doi.org/10.1021/ie303627x.
- M. F. Khurshid, M. Ayyoob, M. Asad, S. N. H. Shah, *Fibres Tex. East. Eur.*, 23: 120 (2015); doi: 10.5604/12303666.1172176.
- 21. V. I. Lubenets, Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal, 69, Nos. 7-8: 114 (2003).
- V. Lubenets, N. Stadnytska, D. Baranovych, S. Vasylyuk, O. Karpenko, V. Havryliak, and V. Novikov, *Fungal Infection* (IntechOpen: 2019); doi: 10.5772/intechopen.84436.
- B. G. Boldarev, T. K. Bilozor, R. I. Vlyazlo, A. I. Kozharskiy, V. I. Lubenets,
 O. V. Luzhetskaya et al., *Biopovrezhdeniya v Promyishlennosti: Mezhvuz.* Sbornik (Gorkiy: Izd. Gorkiy Gos. Univ.: 1983), p. 44 (in Russian).
- 24. V. Lubenets, O. Karpenko, M. Ponomarenko, G. Zahoriy, A. Krychkovska, and V. Novikov, *Chem. Chem. Technol.*, 7, No. 2: 119 (2013).
- A. Z. Pylypets, R. Y. Iskra, V. V. Havryliak, A. V. Nakonechna,
 V. P. Novikov, and V. I. Lubenets, *Ukr. Biochem. J.*, 89, No. 6: 56 (2017); doi: https://doi.org/10.15407/ubj89.06.056.
- V. I. Lubenets, V. V. Havryliak, A. Z. Pylypets, and A. V. Nakonechna, Regulatory Mechanisms in Biosystems, 9, No. 4: 52 (2018).

- 27. O. V. Pakholiuk, I. A. Martirosyan, and V. I. Lubenets, *Herald of Khmelnytskyi* National University, Pt. 2, Iss. 6 (267): 94 (2018) (in Ukrainian).
- 28. I. S. Galik and B. D. Semak, *Herald of the Kiev National University of Technology and Design*, **3**: 111 (2012) (in Ukrainian).
- O. V. Pakholyuk, G. O. Pushkar, I. S. Galik, and B. D. Semak, *Herald of Khmelnytskyi National University*, 1: 100 (2019); doi: 10.31891/2307-5732-2019-269-1-100-104 (in Ukrainian).
- 30. I. S. Galik and B. D. Semak, *Herald of Khmelnytskyi National University*, 4: 108 (2013) (in Ukrainian).
- 31. ISO 20645:2009 Textile Fabrics. Determination Method of Antibacterial Activity Agar Diffusion Plate Test (ISO 20645:2004, IDT).

¹Odesa National Academy of Food Technologies,

112 Kanatna Str.,

65039 Odesa, Ukraine

²Lutsk National Technical University,

29 S. Kovalevska Ave.,

43008 Lutsk, Ukraine ³Lviv University of Trade and Economics,

10 Tugan-Baranovsky Str.,

79000 Lviv, Ukraine

⁴Lviv Polytechnic National University

12 S. Bandery Str.,

79013 Lviv, Ŭkraine

¹ **TABLE 1.** Characteristics of source data of investigated fabrics.

² **TABLE 2.** Minimum concentration of biocidal preparations of the thiosulfonate structure for fungicidal (A) and fungistatic (B) treatment of cotton-polyester clothing fabrics.

³ TABLE 3. Indices of minimum bactericidal concentration (MBC) and minimum inhibitory concentration (MIC) of compounds by serial dilutions.
 ⁴ TABLE 4. Indices of minimum fungicidal concentration (MFC) and minimum inhibitory

⁴ **TABLE 4.** Indices of minimum fungicidal concentration (MFC) and minimum inhibitory concentration (MIC) of compounds by serial dilutions.

⁵ Fig. 1. Antimicrobial activity of cellulose-containing tissues treated with preparations of ETS, MTS and ATS.
⁶ Fig. 2. The funginertness of sample number 1, treated by ETS and MTS with concentration

⁶ Fig. 2. The funginertness of sample number 1, treated by ETS and MTS with concentration 0.5% to Aspergillus niger.

© 2019 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 41.20.Jb, 42.25.Bs, 42.25.Gy, 78.20.Bh, 78.68.+m, 81.16.Rf, 81.65.Cf

Аналітичний розрахунок умов субмікронного щавлення пласкої поверхні кварцу

В. І. Григорук¹, В. І. Канєвський², С. О. Колєнов¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 60, 01033 Київ, Україна ²Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова, 17, 03164 Київ, Україна

Описано аналітичний модель розрахунку електромагнетного поля на пласкій поверхні кварцу вздовж межі поділу «кварц-вакуум». Показано та проаналізовано розподіл густини енергії поля при освітленні такої поверхні з боку кварцу, коли кут падіння світла дорівнює критичному куту. При цьому одержано наступні результати: (*a*) зі зміною фази падної хвилі її максимальне значення (гребінь) дрейфує уздовж пласкої межі поділу «кварц-вакуум», створюючи оптимальні умови для субмікронного щавлення; (б) перенесення енергії відбувається переважно тільки уздовж межі; (*в*) відбита хвиля частково заходить у вакуум, затухаючи експоненційно при віддаленні від межі поділу; (*г*) при збільшенні кута падіння падної хвилі активна та реактивна складові Пойнтинґового вектора в області еванесцентного поля зменшуються, що погіршує умови для субмікронного щавлення даної поверхні.

An analytical method for calculating of electromagnetic field on the plane quartz surface along the 'quartz-vacuum' interface is described. The distribution of field-energy density, if such a surface is illuminated from the quartz side, is shown and analysed for the angle of incidence of the light, which is equal to the critical angle. The following results are obtained: (a) as the phase of the incident wave changes, its maximum-amplitude value (crest) drifts along the 'quartz-vacuum' interface and creates optimal conditions for submicron etching; (b) the energy transfer occurs mainly along the interface; (c) the reflected wave is partially penetrates vacuum volume decaying exponentially as it moves away from the interface; (d) as the angle of incidence of the incident wave increases, the active and reactive components of the Poynting's vector in the region of the evanescent field decrease that worsens the conditions for submicron etching of the surface.

637

Описана аналитическая модель расчёта электромагнитного поля на плоской поверхности кварца вдоль границы раздела «кварц-вакуум». Показано и проанализировано распределение плотности энергии поля при освещении такой поверхности со стороны кварца, когда угол падения света равен критическому углу. При этом получены следующие результаты: (*a*) с изменением фазы падающей волны её максимальное значение (гребень) дрейфует вдоль плоской границы раздела «кварцвакуум», создавая оптимальные условия для субмикронного травления; (*б*) перенос энергии происходит преимущественно только вдоль границы; (*в*) отражённая волна частично заходит в вакуум, затухая по экспоненте при отдалении от границы раздела; (*г*) при увеличении угла падения падающей волны активная и реактивная составляющие вектора Пойнтинга в области эванесцентного поля уменьшаются, что ухудшает условия для субмикронного травления данной поверхности.

Ключові слова: поверхневий плазмонний резонанс, розсіяння пласких електромагнетних хвиль, Гельмгольцове векторне рівняння.

Key words: surface plasmon resonance, scattering of plane electromagnetic waves, vector Helmholtz equation.

Ключевые слова: поверхностный плазмонный резонанс, рассеяние плоских электромагнитных волн, векторное уравнение Гельмгольца.

(Отримано 3 липня 2019 р.)

1. ВСТУП

Кварцове скло має унікальну сукупність характеристик: високу теплостійкість, хемічну стійкість, прозорість; це приводить до широкого застосування цього матеріялу. Найбільш затребуваний кварц в електроніці, оптиці та в ювелірній промисловості. Тому пошук нових методів хемічного щавлення кварцу є вельми актуальним завданням. Відомий ряд методів, застосування яких уможливлює виконувати щавлення поверхні кварцу, як то: (а) хемічне щавлення [1], (б) вакуумне йонно-променеве щавлення [2], (с) використання оптимального близького поля [3]. В останньому випадку, загалом, процедура фотохемічного нанощавлення поверхні полягає в наступному. Платівку (підкладинку) з кварцу, що має підготовлену для щавлення пласку поверхню, розташовують на горизонтальній поверхні трикутної призми також із кварцу (рис. 1). Далі, їх розміщують у вакуумній камері, заповненій молекулярним хлором, хемічної активности якого недостатньо, щоб вступити в реакцію з кварцом за кімнатної температури.

При опроміненні бокової грані призми лазерний промінь проходить крізь призму, потрапляє в платівку і частково відбивається

638



Рис. 1. Загальна схема фотохемічного субмікронного щавлення поверхні кварцу, де \mathbf{k}_{ev} і \mathbf{E}_{ev} — хвильовий вектор і напруженість еванесцентного поля відповідно; θ_{in} — кут падіння лазерного випромінення на верхню поверхню кварцової підкладинки; θ_{cr} — критичний кут.¹

від верхньої сторони даної пластинки. У випадку, коли процес відбивання відбувається під кутом, не меншим, ніж кут повного внутрішнього відбиття, над верхньою поверхнею платівки утворюється еванесцентне поле. Це поле, яке різко спадає при віддаленні від її поверхні, при досягненні певного рівня сприяє фотодисоціяції молекулярного хлору, що знаходиться поблизу згаданої платівки. Як результат, в області максимальної амплітуди еванесцентного поля виникають умови для утворення атомарного Хлору та його йонів. Вказані продукти, поляризуючись у зовнішньому електромагнетному полі, притягуються до поверхні платівки, яка також поляризується під дією вказаного поля. Як показано в [4], під дією направленого електромагнетного випромінення взаємодія атомарного Хлору з пласкою поверхнею платівки кварцу має активний характер уздовж тієї частини поверхні, куди спрямований лазерний промінь, тобто відбувається селективний процес субмікронного шавлення поверхні кварцу. В простому випадку є можливість здійснювати щавлення всієї поверхні зразка.

Метою даної роботи є: (і) аналітичний розрахунок конфіґурації електричної складової електромагнетного випромінення вздовж межі поділу «кварц-вакуум», що забезпечує необхідні умови для ефективного щавлення кварцу; (іі) пояснення електродинамічних процесів, що відбуваються поблизу межі поділу. В останньому випадку необхідно розглянути, як розподіляються потоки енергії електромагнетної хвилі в процесі її розсіяння на межі поділу. Це дасть змогу пояснити електродинамічні процеси при опромінюванні поверхні кварцу при повному внутрішньому відбитті та відповідно зрозуміти, за яких умов відбувається оптимальне щавлення.

Для виконання розрахунків було розроблено власне програмне забезпечення, що реалізує розв'язок системи Максвеллових рівнянь з використанням методу скінченних елементів.

2. АНАЛІТИЧНИЙ МОДЕЛЬ

На рисунку 2 зображено умовну поведінку електромагнетної хвилі поблизу пласкої межі поділу «кварц-вакуум» у випадку, коли кут падіння даної хвилі θ_{in} на вказану межу поділу не менший, ніж кут повного внутрішнього відбиття θ_{cr} (критичний кут падіння); *n* = 1,5168 — показник заломлення кварцу; втратами нехтуємо. Падна електромагнетна хвиля має TMполяризацію. Зауважимо, що на рис. 2 умовно зображено пунктирною лінією заломлену хвилю, що має кут заломлення θ^{\wedge} , який перевищує 90 ґрадусів і стає уявним. Розглянемо процедуру аналітичного розрахунку розподілу електромагнетного поля в розрахунковій комірці (рис. 2) у випадку, коли кут падіння електромагнетного хвилі θ_{in} на вказану межу поділу не менший, ніж кут повного внутрішнього відбиття θ_{cr} .

Згідно з рисунком 2, мають місце вирази для проєкцій векторів електромагнетної хвилі Е та Н.

1. Для падної хвилі:



Рис. 2. Двовимірна комірка для аналітичного розрахунку розподілу електромагнетного поля у випадку падіння ТМ-пласкої хвилі на гладку межу поділу «кварц-вакуум» під кутом θ_{in} , не меншим, ніж кут повного внутрішнього відбиття θ_{cr} . Області 1 і 2 — це області кварцової пластинки з показником заломлення n і вакууму відповідно. $\mathbf{H}^+, \mathbf{H}^-, \mathbf{H}^-$ — напруженості магнетних полів падної, відбитої та заломленої хвиль відповідно. $\mathbf{E}^+, \mathbf{E}^-, \mathbf{E}^-$ — напруженості електричних полів падної, відбитої та заломленої хвиль відповідно. $\theta_{in}, \theta^-, \theta^-$ — кути падіння, відбиття та заломлення відповідних хвиль. $\mathbf{P}_{in}, \mathbf{P}^-, \mathbf{P}^-$ — Пойнтинґові вектори падної, відбитої та заломленої хвиль відповідно. ²

$$E_x^+ = E^+ \cos\left(\theta_{in}\right) \exp\left(-i\left(k_{1x}x - k_{1y}y\right)\right),\tag{1}$$

$$E_{y}^{+} = E^{+} \sin\left(\theta_{in}\right) \exp\left(-i\left(k_{1x}x - k_{1y}y\right)\right), \qquad (2)$$

$$H_{z}^{+} = \left(E^{+} / Z_{1}\right) \exp\left(-i\left(k_{1x}x - k_{1y}y\right)\right),$$
(3)

де $Z_1 = Z_c / n$ — хвильовий опір кварцу; Z_c — хвильовий опір вакууму; $k_{1x} = k_1 \sin(\theta_{in})$, $k_{1y} = k_1 \cos(\theta_{in})$ — проєкції хвильових векторів на координатні осі; k_1 — хвильове число, яке відповідає падній хвилі.

2. Для відбитої хвилі:

$$E_x^- = -E^- \cos\left(\theta_{in}\right) \exp\left(-i\left(k_{1x}x + k_{1y}y\right)\right),\tag{4}$$

$$E_{y}^{-} = E^{-} \sin\left(\theta_{in}\right) \exp\left(-i\left(k_{1x}x + k_{1y}y\right)\right), \qquad (5)$$

$$H_{z}^{-} = \left(E^{-} / Z_{1}\right) \exp\left(-i\left(k_{1x}x + k_{1y}y\right)\right), \qquad (6)$$

де $\theta_{in} = \theta^-$ згідно з першим Снелліусовим законом.

3. Для заломленої хвилі:

$$E_{x}^{\wedge} = -E^{\wedge}\cos\left(\theta^{\wedge}\right)\exp\left(-i\left(k_{2x}x + k_{2y}y\right)\right),\tag{7}$$

$$E_{y}^{\wedge} = E^{\wedge} \sin\left(\theta^{\wedge}\right) \exp\left(-i\left(k_{2x}x - k_{2y}y\right)\right), \qquad (8)$$

$$H_z^{\wedge} = \left(E^{\wedge} / Z_c\right) \exp\left(-i\left(k_{2x}x + k_{2y}y\right)\right), \qquad (9)$$

де $k_{2x} = k_2 \sin(\theta^{\wedge}), \ k_{2y} = k_2 \cos(\theta^{\wedge})$ — проєкції хвильових векторів на координатні осі, k_2 — хвильове число, яке відповідає заломленій хвилі, причому співвідношення $\cos(\theta^{\wedge}) = i\sqrt{(n\sin(\theta_{in}))^2 - 1}$ одержано з другого Снелліусового закону за умови, що $\theta_{in} \ge \theta_{cr}$, а кут θ^{\wedge} — комплексний.

Таким чином, розподіл електромагнетного поля над межею поділу «кварц-вакуум» (рис. 2, Y > 0) одержимо, підсумувавши падну та відбиту хвилі, а також враховуючи зсув відбитої хвилі відносно падної, представивши відбиту хвилю у вигляді:

$$E^{-} = E^{+} \exp\left(i2\psi_{0}\right), \qquad (10)$$

де 2 ψ_0 — зсув фази відбитої хвилі відносно падної, співвідношення для якого було одержано в [5]:

$$\Psi_{0} = \operatorname{arctg}\left(\frac{\sqrt{\left(\sin\left(\theta_{in}\right)\right)^{2} - n^{2}}}{n^{2}\cos\left(\theta_{in}\right)}\right).$$
(11)

Як результат, одержимо вирази для проєкцій векторів електромагнетної хвилі Е та Н над межею поділу «кварц-вакуум»:

$$E_{x} = 2iE^{+}\cos\left(\theta_{in}\right)\sin\left(k_{1y}y - \psi_{0}\right)\exp\left(-i\left(k_{1x}x - \psi_{0}\right)\right), \quad (12)$$

$$E_{y} = 2E^{+}\sin\left(\theta_{in}\right)\cos\left(k_{1y}y - \psi_{0}\right)\exp\left(-i\left(k_{1x}x - \psi_{0}\right)\right), \quad (13)$$

$$H_{z} = 2(E^{+} / Z_{1})\cos(\theta_{in})\sin(k_{1y}y - \psi_{0})\exp(-i(k_{1x}x - \psi_{0})).$$
(14)

Вирази для проєкцій векторів електромагнетної хвилі E та H під поверхнею повного внутрішнього відбиття (рис. 2, Y < 0) одержимо на основі співвідношень (7)–(9)

$$E_{x} = -iE^{\wedge}\sqrt{\left(n\sin\left(\theta_{in}\right)\right)^{2} - 1}\exp\left(k_{2}y\sqrt{\left(n\sin\left(\theta_{in}\right)\right)^{2} - 1}\right)\exp\left(-ik_{2}nx\sin\left(\theta_{in}\right)\right),$$
(15)

$$E_{y}^{\wedge} = E^{\wedge}n\sin\left(\theta_{in}\right)\exp(k_{2}y\sqrt{\left(n\sin\left(\theta_{in}\right)\right)^{2}-1}\exp\left(-i\left(k_{2}nx\sin\left(\theta_{in}\right)\right)\right), (16)$$

$$H_{z}^{\wedge} = \frac{E^{\wedge}}{Z_{c}} \exp\left(k_{2}y \sqrt{\left(n \sin\left(\theta_{in}\right)\right)^{2} - 1}\right) \exp\left(-ik_{2}nx \sin\left(\theta_{in}\right)\right). \quad (17)$$

Зауважимо, що амплітуди полів H^+ , H^- , H^{\wedge} , E^+ , E^- , E^{\wedge} визначаються з урахуванням межових умов на межі поділу «кварц—вакуум» (Y = 0):

$$E_x^+(+0) + E_x^-(+0) = E_x^{\wedge}(-0), \quad H_z^+(+0) + H_z^-(+0) = H_z^{\wedge}(-0).$$
 (18)

Враховуючи той факт, що напруженості електричного E та магнетного H полів можна записати у вигляді

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2} \Big(\mathbf{E}_m e^{j\omega t} + \mathbf{E}_m^* e^{-j\omega t} \Big); \quad \mathbf{H} = \frac{1}{2} \Big(\mathbf{H}_m e^{j\omega t} + \mathbf{H}_m^* e^{-j\omega t} \Big),$$

то Пойнтинґів вектор можемо представити як

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_{av} + \mathbf{P}_{var}, \ \mathbf{P}_{av} = \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left[\mathbf{E}_m \mathbf{H}_m^* \right], \ \mathbf{P}_{var} = \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left\{ \left[\mathbf{E}_m \mathbf{H}_m \right] e^{j2\phi(t)} \right\}, (19)$$

де $\varphi(t) = \omega t$ — фаза падної хвилі, ω — циклічна частота, t — час, $\mathbf{E}_m, \mathbf{E}_m^*, \mathbf{H}_m, \mathbf{H}_m^*$ — комплексні амплітуди векторів **E**, **H** та їхні комплексно-спряжені значення, \mathbf{P}_{av} постійна складова Пойнтинґового вектора (активна потужність); \mathbf{P}_{var} змінна складова Пойнтинґового вектора (реактивна потужність). Зауважимо, що співвідношення (12)–(17) дають можливість однозначно описати хвильовий процес поширення енергії, яка поширюється в розрахун-

T^

ковій комірці.

3. АНАЛІЗА ОДЕРЖАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

Одним із способів перевірити правильність розрахунків аналітичного моделю є чисельні розрахунки розподілу напруженостей електромагнетного поля в розрахунковій області (рис. 2) за умови, що маємо пласку межу поділу «кварц-вакуум», на яку падає пласка хвиля під кутом θ_{in} , не меншим, ніж кут повного внутрішнього відбиття θ_{cr} . Такий підхід, зокрема, уможливлює провести часткову верифікацію розрахунків, одержаних за допомогою аналітичного та числового моделів. Опишемо двовимірний числовий модель, який уможливлює здійснити чисельні розрахунки розподілу напруженостей електромагнетного поля в розрахунковій області (рис. 2).

Верхню та нижню горизонтальні лінії двовимірної комірки (рис. 2) виберемо, відповідно, як джерело та приймач падного випромінення. Праворуч і ліворуч розрахункову комірку обмежимо вертикальними лініями, вздовж яких виконуються періодичні крайові умови. Область 1 являє собою об'ємний кварц, коефіцієнт заломлення якого дорівнює n = 1,5168; втратами нехтуємо. Область 2 це вакуум.

Розподіл напружености електричного поля Е в областях 1, 2 (рис. 2) розраховується на основі розв'язку однорідного Гельмгольцового векторного рівняння [6]:

$$\vec{\nabla} \times \left[\mu_r^{-1} \cdot \vec{\nabla} \times \mathbf{E} \right] - k_0^2 \varepsilon_r \cdot \mathbf{E} = \mathbf{0}, \qquad (20)$$

де ε_r , μ_r — тензори другого порядку відносної комплексної діелектричної та магнетної проникностей, k_0 — хвильове число у вільному просторі. Вважаємо, що об'єкти, яких охоплює розрахункова комірка, не мають магнетних властивостей ($\mu_r = 1$).

Для розв'язку рівняння (20) виберемо скінченно-елементний підхід, який складається з методи Ґальоркіна та, власне, з методу скінченних елементів [7]. Як векторні скінченні елементи використовувалися трикутники.

Зауважимо, що верхня та нижня межі розрахункової комірки (горизонтальні лінії; рис. 2) обмежені поглинальними шарами, які моделюють Зоммерфельдові умови випромінення на нескінченності [6, 7]:

$$\lim_{r \to \infty} r \left(\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial r} + j k_0 \mathbf{E} \right) = \mathbf{0}, \qquad (21)$$

де r — віддаль між точкою розсіяння променя та точкою спосте-

реження, розташованою в далекій зоні. Числова реалізація умов випромінення (21) здійснювалася шляхом застосування локального наближення, в рамках якого було вибрано методу абсолютно поглинальних шарів [8, 9].

Як джерело світла використаємо пласку ТМ-хвилю, яка поляризована в площині падіння та розсіюється на межі поділу «кварц-вакуум». Її напрямок руху представимо за допомогою Пойнтинґового вектора **P**, що направлений під кутом θ_{in} відносно осі *Y*, причому на вказану межу поділу ТМ-хвиля падає з боку кварцу.

Таким чином, числовий розв'язок рівняння (20) уможливлює одержати розподіл Пойнтинґового вектора в розрахунковій двовимірній області (рис. 2) з потрібною точністю та провести часткову верифікацію розрахунків, одержаних за допомогою аналітичного та числового моделів. На рисунку З зображено розподіли потоків Пойнтинґового вектора та модуля даного вектора в розрахунковій комірці (рис. 2) для довжини падної хвилі $\lambda_{in} = 500$ нм, розраховані за допомогою числового моделю (19)–(21) при кутах падіння $\theta_{in} = \theta_{cr} = 42^{\circ}$ (рис. 3, *a*) та $\theta_{in} = 70^{\circ}$ (рис. 3, *б*). Ідентичні розподіли було одержано також і за допомогою аналітичного моделю (12)–(19) при тих самих умовах.

На основі рисунку 3 можна зробити наступні висновки. При освітленні згаданої шорсткої поверхні з боку кварцу, за умови повного внутрішнього відбиття світла ($\theta_{in} = \theta_{cr} = 42^{\circ}$), було визначено, що зі зміною фази падної хвилі її максимальне значення



Рис. 3. Двовимірний розподіл потоків Пойнтинґового вектора (стрілки) та модуля даного вектора (сірий фон) у розрахунковій комірці для випадків, коли кут падіння пласкої хвилі дорівнює критичному кутові (*a*) та більше критичного кута (б). Зображення є результатами розрахунків, яких виконано незалежно за допомогою аналітичного та числового моделів, що є ідентичними.³

(гребінь) дрейфує уздовж межі поділу «кварц-вакуум», створюючи оптимальні умови для нанощавлення даної поверхні. Перенесення енергії відбувається переважно тільки вздовж горизонтальної координати. Уздовж вертикальної координати практично відсутнє перенесення енергії. Відбита хвиля частково заходить у вакуум, згасаючи експоненційно при віддаленні від межі поділу. При збільшенні кута падіння падної хвилі відбувається зсув фази відбитої хвилі відносно падної, що викликає зменшення амплітуди активної та реактивної складових Пойнтинґового вектора в області еванесцентного поля, що відповідає погіршенню умов для субмікронного щавлення даної поверхні. Збіг незалежних розрахунків розподілу потоків Пойнтинґового вектора за допомогою аналітичного та числового моделів у двовимірній розрахунковій комірці уможливлює зробити висновок: побудований аналітичний модель є коректним. Дані висновки підтверджуються подальшими розрахунками.

Зауважимо, що Пойнтингів вектор **Р** складається з векторної суми векторів \mathbf{P}_{av} і \mathbf{P}_{var} , тобто залежить від фази φ . На рисунку 4 зображено розраховані за допомогою аналітичного моделю розподіли модуля активної складової \mathbf{P}_{av} Пойнтинґового вектора та модуля Пойнтинґового вектора **Р** уздовж межі поділу «кварц– вакуум» в залежності від фази φ падної хвилі з довжиною $\lambda_{in} = 500$ нм. Проаналізувавши одержані залежності, можна стверджувати, що зі зміною фази падної хвилі її максимальне значення (гребінь вектора **Р**) дрейфує уздовж межі поділу «кварц– вакуум», створюючи оптимальні умови для рівномірного субмікронного щавлення даної поверхні.

Розподіли модуля активної складової \mathbf{P}_{av} Пойнтинґового вектора та модуля Пойнтинґового вектора **P** в залежності від фази φ падної хвилі у перпендикулярному напрямку до межі поділу «кварц– вакуум» показано на рис. 5. Даний рисунок вказує на те, що уздовж вертикальної координати практично відсутнє перенесення енергії (спостерігається режим стоячих хвиль). Відбита хвиля частково заходить у вакуум, згасаючи експоненційно при віддаленні від межі поділу.

4. ВИСНОВКИ

Незалежний розрахунок розподілу потоків Пойнтинґового вектора за допомогою аналітичного та числового моделів у двовимірній розрахунковій комірці, які збіглися, уможливлює зробити висновок: побудований аналітичний модель є коректним.

В результаті аналізи поширення світлової хвилі, яка падає на поверхню кварцової платівки з боку кварцу, за допомогою аналітичного моделю одержано наступні результати.



Рис. 4. Розподіли модуля активної складової P_{av} Пойнтинґового вектора (крива 1) та модуля Пойнтинґового вектора Р уздовж межі поділу «кварц-вакуум» в залежності від фази φ падної хвилі, коли $\varphi = 0$ (крива 2), $\varphi = \pi/6$ (крива 3), $\varphi = \pi/3$ (крива 4).⁴



Рис. 5. Розподіли модуля активної складової P_{av} Пойнтинґового вектора (крива 1) та модуля Пойнтинґового вектора Р у перпендикулярному напрямку до межі поділу «кварц-вакуум» в залежності від фази φ падної хвилі, коли $\varphi = 0$ (крива 2), $\varphi = \pi/6$ (крива 3), $\varphi = \pi/3$ (крива 4).⁵

При освітленні згаданої шерсткої поверхні з боку кварцу за умови, що кут падіння пласкої хвилі дорівнює критичному кутові, було визначено, що зі зміною фази падної хвилі її максимальне значення (гребінь) дрейфує уздовж межі поділу «кварц– вакуум», створюючи оптимальні умови для субмікронного щавлення пласкої поверхні. Перенесення енергії відбувається переважно тільки уздовж горизонтальної координати. Уздовж вертикальної координати практично відсутнє перенесення енергії. Відбита хвиля частково заходить у вакуум, згасаючи експоненційно при віддаленні від межі поділу. При збільшенні кута падіння падної хвилі відбувається зсув фази відбитої хвилі відносно падної, що викликає зменшення амплітуди активної та реактивної складових Пойнтинґового вектора в області межі поділу «кварц– вакуум», що відповідає погіршенню умов для субмікронного щавлення даної поверхні.

Одержаний аналітичний модель уможливлює аналізувати та підбирати потрібні параметри поля падної хвилі, які б забезпечували умови оптимального щавлення поверхні. При цьому потрібно враховувати, що процес щавлення відбувається, так би мовити, шар за шаром, який знімається вздовж поверхні в напрямку поширення енергії. Це зумовлено відповідною зміною у часі Пойнтинґового вектора вздовж поверхні кварцу.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

- 1. I. Ali, S. R. Roy, and G. Shinn, Solid State Technology, 10: 63 (1994).
- G. F. Ivanitskii and V. I. Petrov, *Ionno-Plazmennaya Obrabotka Materialov* [Ion-Plasma Processing of Materials] (Moscow: Radio i Svyaz: 1986) (in Russian), p. 232.
- O. Genichi, Ya. Takashi, and W. Nomura, *Etching Method Using Near-Field Light* (Patent JP, H01L 21/302, H01L/21/027; publ. number 2014-022411A, Publ. 03.02.2014).
- 4. W. Nomura, T. Yatsui, and M. Ohtsu, Springer Series in Optical Sciences, 155: 113 (2010).
- 5. M. Adams, Vvedenie v Teoriyu Opticheskikh Volnovodov [An Introduction to Optical Waveguides] (Moscow: Mir: 1984) (Russian translation).
- 6. J. L. Volakis, A. Chatterjee, and L. C. Kempel, *Finite Element Method for Electromagnetics* (New York: IEEE Press: 1998).
- 7. J. Jin, The Finite Element Method in Electromagnetics (New York: Wiley: 2002).
- W. C. Chew and W. C. Weedon, *Microwave Opt. Tech. Lett.*, 7: 599 (1994); doi: https://doi.org/10.1002/mop.4650071304.
- 9. Z. S. Sacks, D. M. Kingsland, R. Lee, and J. F. Lee, *IEEE Transactions on* Antennas and Propagation, 43: Iss. 12: 1460 (1995); doi: 10.1109/8.477075.

² Fig. 2. 2D cell used for the analytical calculation of the electromagnetic field distribution when the TM-plane wave falls to the plane 'quartz-vacuum' interface at the θ_{in} angle that is greater than the θ_{cr} angle of total internal reflection. The regions 1, 2 are areas of the quartz plate with refractive indices n and vacuum, respectively. $\mathbf{H}^+, \mathbf{H}^-, \mathbf{H}^-$ are the strengths of mag-

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,

⁶⁰ Volodymyrska Str.,

UA-01033 Kyiv, Ukraine

²O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,

¹⁷ General Naumov Str.,

UA-03164 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. The general scheme of photochemical submicron etching of the quartz surface, where \mathbf{k}_{ev} and \mathbf{E}_{ev} are the wave vector and the strength vector of the evanescent field, respectively,

 $[\]theta_{in}$ is the incident angle of laser radiation on the upper surface of the quartz substrate, θ_{cr} is the critical angle.

netic fields of incident, reflected and refracted waves, respectively. $\mathbf{E}^{+}, \mathbf{E}^{-}, \mathbf{E}^{\wedge}$ are the strengths of electric fields of incident, reflected and refracted waves, respectively. $\theta_{in}, \theta^{-}, \theta^{\wedge}$ are the an-

gles of incidence, reflection and refraction of the corresponding waves. $\mathbf{P}_{in}, \mathbf{P}^{-}, \mathbf{P}^{\wedge}$ are the Poynting's vectors of incident, reflected and refracted waves, respectively.

³ Fig. 3. Two-dimensional distribution of Poynting's vector flows (arrows) and the module of this vector (grey background) in the calculation cell for the case when the angle of incidence of a plane wave is equal to the critical angle (a) and more then critical angle (δ). Images are the results of calculations performed independently using analytical and numeric models, which are identical.

⁴ Fig. 4. The distribution of the module of active component of the Poynting's vector \mathbf{P}_{av} (curve 1) and the module of Poynting's vector \mathbf{P} over the 'quartz-vacuum' interface depending on the incident wave phase φ , when $\varphi = 0$ (curve 2), $\varphi = \pi/6$ (curve 3) and $\varphi = \pi/3$ (curve 4).

⁵ Fig. 5. The distribution of the module of active component of the Poynting's vector \mathbf{P}_{av} (curve 1) and the module of the Poynting's vector \mathbf{P} along the perpendicular direction to the 'quartz-vacuum' interface depending on the incident wave phase φ , when $\varphi = \mathbf{0}$ (curve 2), $\varphi = \pi/6$ (curve 3) and $\varphi = \pi/3$ (curve 4).

© 2019 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 61.05.cp, 62.20.mm, 62.25Mn, 68.37.Hk, 81.05.Mh, 81.40.Np, 83.80.Ab

Влияние микроструктуры изломов бетона на прочность бетонных композитов высокой структурной прочности и плотности

А. В. Сумарюк, В. Ф. Романкевич, И. И. Гуцуляк, В. В. Михайлович, Ю. Т. Роман, И. М. Фодчук

Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича, ул. Коцюбинского, 2, 50002 Черновцы, Украина

Проведён сравнительный микроанализ и элементный анализ различных областей изломов бетонных композитов различной структурной прочности и плотности с использованием методов рентгеновской дифракции и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Исследовано влияние ультрадисперсных модификаторов на процессы структурообразования цементного камня. Проанализирован характер раскрытия трещин и фазовый состав поверхности излома в процессе их разрушения. Показано, что чем больше дисперсность фазовых составляющих кальцита, тем выше концентрация в них атомов алюминия и ниже — кремния, что и является возможной причиной снижения структурной прочности композита на наноуровне.

Проведено порівняльну мікроаналізу й елементну аналізу різних областей зламів бетонних композитів різної структурної міцности та густини з використанням методів Х-променевої дифракції й енергодисперсійної Хпроменевої спектроскопії. Досліджено вплив ультрадисперсних модифікаторів на процеси структуроутворення цементного каменю. Проаналізовано характер розкриття тріщин і фазовий склад поверхні зламу в процесі їх руйнування. Показано, що чим більша дисперсність фазових складових кальциту, тим вища концентрація в них атомів Алюмінію та нижча — атомів Силіцію, що і є можливою причиною пониження структурної міцности композиту на нанорівні.

A comparative microanalysis and elemental analysis of different areas of the breaks of concrete composites of various structural strength and density using the X-ray diffraction and the energy dispersion X-ray spectroscopy are carried out. The influence of ultrafine modifiers on the processes of structural formation of a cement stone is investigated. The character of the crack opening and the phase composition of fracture surface in the process of their

649

destruction are analysed. As shown, the greater the dispersion of the phase components of calcite, the higher in them of aluminium atoms and the lower the concentration of silicon atoms that is a possible cause of reduction of structural strength of the composite at the nanoscale level.

Ключевые слова: бетонный композит, ультрадисперсные модификаторы, нанокремнезём, метакаолин, кварцевая пудра, рентгеновская дифракция, сканирующая электронная микроскопия.

Ключові слова: бетонний композит, ультрадисперсні модифікатори, нанокремнезем, метакаолін, кварцова пудра, Х-променева дифракція, сканувальна електронна мікроскопія.

Key words: concrete composite, ultrafine modifiers, nanosilica, metakaolin, quartz powder, X-ray spectroscopy, SEM.

(Получено 30 мая 2019 г.; после доработки — 12 июня 2019 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Необходимым условием для получения высокопрочных бетонов является обоснование причинно-следственных связей структурообразования и нахождения новых подходов химического модифицирования бетонной смеси [1]. Однако существует ряд факторов, которые способны повлиять на физико-механические свойства бетона. Прежде всего, это микротрещины, обусловленные аутогенной усадкой, что значительно уменьшает устойчивость бетонов к агрессивным средам, и дефекты в межфазной переходной зоне между цементной матрицей и большими агрегатными заполнителями [2, 3].

Среди технологических факторов, влияющих на формирование бетонной матрицы высокой структурной прочности и плотности, выделяют внедрение комплекса мелкодисперсных модификаторов на основе аморфного конденсированного нанокремнезёма с удельной поверхностью $\approx 250 \text{ m}^2/\text{r}$ [1–10]. В частности, в работах [1, 3] исследовано влияние комплекса различных нанонаполнителей на формирование более плотной структуры цементного камня. Отмечено, что структура высокопрочных бетонов формируется преимущественно из низкоосновных гидросиликатов кальция CSH-I и таких структурных моделей цементного геля, как дженит $Ca_9H_{22}O_{32}Si_6$ и тоберморит $Ca_2H_3O_{11}Si_3$ [2–5]. В работах [10–13] показано, что высокоактивные пуццоланы приводят к уменьшению пористости и содержания гидроксида кальция $Ca(OH)_2$, что, в свою очередь, влияет на генерирование гидросиликатов кальция.

В данной работе методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеновской дифрактометрии исследованы особенности формирования микроструктуры изломов бетона как без, так и с добавлением ультрадисперсных модификаторов. Проанализировано влияние фазового состава образованных соединений на характер раскрытия трещин в процессе разрушения композита.

2.1. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для физико-механических испытаний использованы две экспериментальные рецептуры бетонной смеси: №1 (исходная) и №2 — модифицированная комплексом мелкодисперсных модификаторов на основе нанокремнезёма (НК) и метакаолина (МТК). Составы рецептур приведены в табл. 1. Было изготовлено несколько серий образцов в форме куба размерами $10 \times 10 \times 10$ см³, которые выдерживались в нормальных условиях (при температуре 20° С и относительной влажности 95%).

Для рецептуры №1, подобранной на основе анализа аналитических кривых, описывающих образования оптимальной мезо- и макроструктуры бетонного композита, прочность образцов на сжатие составила $\cong 50$ МПа [6]. В то же время, для рецептуры №2 прочность образцов на сжатие составила $\cong 120$ МПа. Для прогнозирования мезо- и макроструктуры модифицированного бетона использованы рекомендации немецкого стандарта DIN EN 1045, в котором рекомендованы составы основных компонентов, размеры наполнителей и их процентное содержание [5, 6].

2.2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Определение прочности на сжатие проводилось на гидравлическом прессе П250. Нагрузки на образцы осуществлялись непре-

Составляющие смесей	Рецептура №1, кг/м ³	Рецептура №2, кг/м ³
Цемент [*] СЕМ-I 52,5	600	600
Песок кварцевый, фракция 0,4-0,63 мм	584	654
Щебень гранитный, фракция $2/5$ мм	315	212,86
Щебень гранитный, фракция 5/10 мм	315	255,71
Щебень гранитный, фракция 10/20 мм	660	543,81
Нанокремнезем, фракция 100-300 нм	—	180
Метакаолин, фракция 1–40 мкм	—	30
Вода дистиллированная	160	160
Пластификатор	5%	5%

ТАБЛИЦА 1. Рецептуры смесей №1 и №2.¹

рывно со скоростью 0.6 ± 0.4 МПа/с, что обеспечивало равномерное распределение напряжения в образце.

Анализ особенностей микроструктуры сколов бетона проводился с помощью сканирующего электронного микроскопа фирмы Hitachi SU 70 с использованием CCD-детектора. Элементный анализ объектов проводился на основе данных энергодисперсионной рентгеновской (ЭДХ) спектроскопии.

Структурные исследования фазового состава цемента и образцов цементного камня проведены на дифрактометре X'Pert PRO MRD в однокристальной схеме (Cu $K_{\alpha 1}$ -излучение).

Для построения градуированных графиков образцы предварительно измельчались в мелкодисперсный порошок и просеивали



Рис. 1. Типичная дифрактограмма фазового состава цемента, который содержит различные клинкерные минералы (табл. 2).²



Рис. 2. Дифрактограмма соединений гидратации цемента и НК, МТК.³


Рис. 3. Дифрактограмма соединений гидратации цемента.⁴

через сито, диаметр ячеек которого составляет $\cong 8$ мкм.

Экспериментальные рентгенодифракционные кривые обрабатывались с использованием программного обеспечения Match3.

Типичная рентгеновская дифрактограмма цемента приведена на рис. 1. На дифрактограмме выделены основные кристаллические фазы, которые существенно влияют на формирование прочностных характеристик бетонных композитов (рис. 2 и 3). В частности, для характеристик образцов №1 и №2 были выбраны типичные для цемента фазы, которым на рентгеновской дифрактограмме (рис. 1) соответствуют следующие максимумы интенсивности [8]: для фазы C₃A 20 = 33,18 град (период решётки d = 2,70 Å); для фазы C₄AF $2\theta = 33,94$ град (d = 2,64 Å); для фазы повторяемость С₃S характерна максимумов интенсивности (d = 3,04 Å). Для фазы β -C₂S большинство максимумов интенсивности накладывается на соответствующие максимумы других клинкерных минералов, в частности, фазы C_3S (при $2\theta = 29,38$ град). Поэтому, для этого минерала был выбран максимум при $2\theta = 30,94$ град (d = 2,89 Å).

Соотношение основных фаз клинкерных минералов в цементе приведено в табл. 2.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Данные рентгеновского и спектрального анализа свидетельствуют, что в серии образцов прочности 120 МПа (состав №2) в процессе гидратации клинкерных минералов при затвердевании бетона образуется ряд химически активных веществ (рис. 2). Это, в первую очередь, — гидрат окиси кальция, гидрат силиката кальция (ГСК) и такие структурные модели геля, как дженит и то-

№	Клинкерные минералы	Химическая формула	Содержание, %
1	C3S	Ca_3O_5Si	52,2
2	C2S	Ca_2O_4Si	22
3	C4FA	$Al_2Ca_4Fe_2O_{10}$	11,6
4	C3A	$Al_2Ca_3O_6$	14,5

ТАБЛИЦА 2. Количественные соотношения (в %) между основными фазами цемента. 5

N⁰	Химическая формула	d/n	Название соединения
1	$Al_2Ca_6H_{66}O_{49,68}S_3$	0,974, 0,563, 0,388	Еттрингит
2	CaCO ₃	0,278, 0,303, 0,191	Кальцит
3	$Ca(OH)_2$	0,491, 0,262, 0,192	Портлантид
4	$Ca_{3}H_{2}O_{7,5}Si_{1,5}$	0,278, 0,335, 0,181	Гидросиликат кальция
5	$Ca_9H_{22}O_{32}Si_6$	1,049, 0,262, 0,278	Дженит
6	$Ca_2H_3O_{11}Si_3$	0,308, 0,297, 0,351	Тоберморит 1,1-нм
7	$Ca_{2,5}H_{11}O_{12,5}Si_3$	0,552, 0,310, 0,301	Тоберморит 1,4-нм
8	$\mathrm{Ca}_{5}\mathrm{H}_{10}\mathrm{O}_{22}\mathrm{Si}_{6}$	0,307, 0,301, 0,279	Клинотоберморит
9	$\mathrm{Ca_{2}H_{2}O_{5}Si}$	0.287, 0,269, 0,260	ГСК
10	$\mathrm{Ca}_{5}\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{10}\mathrm{Si}_{2}$	0,303, 0,277, 0,256	ГСК
11	$\mathrm{Al}_{2}\mathrm{CaH}_{10}\mathrm{O}_{21}\mathrm{Si}_{6}$	0,305, 0,275, 0,268	ГАСК
12	$\mathrm{Al}_{2}\mathrm{CaH}_{8}\mathrm{O}_{10}\mathrm{Si}_{12}$	0,263, 0,262	ГАСК
13	$Al_{3,5}Ca_{3}H_{9,7}O_{12}$	0,276, 0,309	ГАК

ТАБЛИЦА 3. Составляющие фаз образца №2 (рис. 2).6

берморит. Результаты идентификации сложившихся фаз приведены в табл. 3.

Характерным продуктам гидратации портландцемента для образцов №2 на дифрактограмме рис. 2, δ отвечают максимумам интенсивности, которые пронумерованы и соответствуют соединениям еттрингита (1 — Al₂Ca₆H₆₆O_{49,68}S3 — d/n = 0,975 Å), тоберморита (2 — Ca₂H₃O₁₁Si₃ — с толщиной слоя 1,1 нм) и гидросиликатов кальция (d/n = 0,278, 0,335, 0,181 Å). Важно, что эти максимумы находятся в тех же угловых положениях, что и максимумы интенсивности для клинкерных минералов, в частности для алита (C₃S) и белита (C₂S). Это свидетельствует об их определяющей роли в формировании цементной матрицы. Трёхкальциевый алюминат (C₃A), взаимодействуя с водой и гипсом (CaSO₄), образует нерастворимый гидросульфоалюминат кальция (3CaO–A1₂O₃–3CaSO₄–31H₂O), который со временем трансформируется в гидроалюминаты кальция различной основности, что и наблюдается на дифрактограммах (рис. 2 и 3).

Для серии образцов состава №1, как следует из дифрактограммы на рис. 3, также характерен состав тех основных соединений



Рис. 4. Электронно-растровые изображения поверхности изломов цементной матрицы состава: *a*) №1, *б*) №2.⁷

гидратации, что и для образцов №2. Однако есть и некоторые отличия. В частности, интенсивность пиков (обозначенных цифрами 3) на рис. 3 от кальцита значительно выше (на 10%), что, возможно, свидетельствует об их большей концентрации в фазах гидратации, чем в бетонных композитах с мелкодисперсными модификаторами.

Важно, что использование цемента с низким содержанием C_3S (менее 50%) значительно усложняет получение высокопрочных бетонов, в частности, при использовании нанокремнезёма и метакаолина. Это обусловлено тем, что эффективность применения таких добавок предусматривает наличие в затвердевающей системе избыточного портлантида (CH), тогда как система с низким содержанием C_3S характеризуется пониженным содержанием гидроксида кальция Ca(OH)₂ [9, 10].

Для более полного представления о формировании фаз гидратации в бетонных композитах высокой прочности и влияния ультрадисперсных модификаторов, исследовано микроструктуру поверхности изломов и их фазовый состав с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 4) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (рис. 5). Перечень элементов в табл. 4 и их процентное содержание указывают на наличие в бетонной матрице №1 подавляющего числа кальцита CaCO₃. При наличии влаги в результате реакции кальций оксида с углекислым газом атмосферы, как правило, образуется слоистая структура (рис. 6) с малой адгезией и когезией к цементному камню [11]. По данным ЭДХ-анализа излом бетонного композита №1 проходит преимущественно по областям, где имеются высокие концентрации кальцита (табл. 4). Итак, чем выше дисперсность фазовых составляющих кальцита, тем выше концентрация в них атомов алюминия и ниже — кремния, что и является предположитель-



Рис. 5. Элементный состав бетонных образцов *a*) №1 и *б*) №2 по результатам энергодисперсионного рентгеновского анализа по картинам рис. 4, *a*, *б* соответственно.⁸



Рис. 6. СЭМ-изображение микроструктуры среза поверхности цементной матрицы состава №2.⁹

ной причиной снижения прочности композита на микроуровне.

Структура образца состава №2 отличается большим количеством фаз и их неоднородностью (табл. 4 и 5 соответственно). В структуре бетона состава №2 преобладают фазы низко- (≈ 1,8%) и

Элемент	Видимая концентрация	Концентрация, %	Химическое соединение
С	108,28	19,27	С
0	285,15	44,50	${ m SiO}_2$
Na	5,13	0,45	Albite
Mg	2,27	0,21	MgO
Al	10,60	0,82	Al_2O_3
\mathbf{Si}	55,79	3,86	${ m SiO}_2$
Κ	19,90	1,07	KBr
Ca	495,17	29,03	Wollastonite
Fe	10,54	0,79	Fe

ТАБЛИЦА 4. Количественные соотношения между основными составляющими элементного состава излома бетона состава №1.¹⁰

ТАБЛИЦА 5. Количественные соотношения между основными составляющими элементного состава взлома бетона состава №2.¹¹

Элемент	Видимая концентрация	Концентрация, %	Химическое соединение
0	393,92	50,40	SiO ₂
Na	3,87	0,34	Albite
Mg	3,43	0,31	MgO
Al	19,98	1,52	Al_2O_3
Si	257,48	17,81	SiO_2
\mathbf{S}	12,53	0,90	${f FeS}_2$
Κ	17,78	1,03	KBr
Ca	439,97	26,75	Wollastonite
Fe	12,70	0,94	Fe

высокоосновных ($\approx 2,6\%$) CaO/SiO₂, а также не прореагировавших частиц нанокремнезёма. Вероятно, значительно большая прочность на сжатие для состава №2 связана с более развитой удельной поверхностью пуццолановых частиц, которые способны быстрее реагировать с Ca(OH)₂, образуя плотную микроструктуру [12].

Разрушение бетонного образца №2 (под давлением 120 МПа) происходило по тем поверхностях (изломам), на которых преобладают фазы гидроксидов кальция, которые являются плотнее и прочнее структуры кальцита, которая преобладает на изломах образцов рецептуры №1 [12].

Таким образом, модификация бетонного композита комплексом НК и МТК создают условия для преобразования нестабильного и растворимого гидроксида кальция в прочный кристаллический гидрат силиката кальция [13–15]. Уплотнённая таким образом структура бетона дает значительный прирост показателя прочности. Кроме этого, при введении НК в жидкую фазу цементного теста, образуется гель оксида кремния, который в дальнейшем адсорбирует свободные ионы Ca^{2+} и ОН⁻ и способствует формированию слабо закристаллизованных низкоосновных ГСК (табл. 3). При ограниченных условиях низкоосновные ГСК приводят к увеличению количества гелиевых пор и снижению открытой пористости. Такие замкнутые поры препятствуют распространению трещин в глубину твёрдого тела, так как напряжение очень быстро спадает от высоких значений на поверхности поры к низким значениям в её внутренних областях, то есть мелкие замкнутые поры препятствуют процессу разрушения материала [16, 17].

4. ВЫВОДЫ

1. Чем выше дисперсность фазовых составляющих кальцита, тем выше концентрация в них атомов алюминия и ниже — кремния, что и является предположительной причиной снижения прочности композита на микроуровне.

2. Гидросиликат кальция является основным вяжущим агентом в цементной матрице и отвечает за прочность и плотность структуры. Соединение С–S–H формируется в результате химического взаимодействия фаз портландцемента β -C₂S, C₃S и воды. Гидросиликат кальция (С–S–H) является продуктом гидратации и формирует примерно 60% фаз бетонного композита. Молярное отношение CaO к SiO₂ в С–S–H является одним из основных причин определения и контроля свойств системы гидросиликата кальция.

3. Модифицирование бетонного композита комплексом МК и МТК создаёт условия для преобразования нестабильного и растворимого гидроксида кальция в прочный кристаллический гидрат силиката кальция. Уплотнённая в таком виде структура бетона дает значительный прирост показателя прочности.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

- O. V. Sumariuk, V. F. Romankevych, and I. M. Fodchuk, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 16, No. 1: 117 (2018) (in Russian);
 А. В. Сумарюк, В. Ф. Романкевич, И. М. Фодчук, Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, 16, вип. 1: 117 (2018).
- 2. S. Pujol, J. M. Rautenberg, and M. A. Sozen, *Concrete International*, 33, No. 9: 42 (2011).

- O. V. Sumariuk, V. F. Romankevych, and I. M. Fodchuk, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 16, No. 1: 103 (2018) (in Russian);
 A. В. Сумарюк, В. Ф. Романкевич, И. М. Фодчук, Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, 16, вип. 1: 103 (2018).
- 4. S. Gupta, Journal on Today's Ideas-Tomorrow's Technologies, 1, No. 2: 85 (2013); https://doi.org/10.15415/jotitt.2013.12006.
- H. Li, H. Gang, X. Jie, J. Yuan, and J. Ou, Composites: Part B, 35, No. 2: 185 (2004); https://doi.org/10.1016/S1359-8368(03)00052-0.
- 6. X. Shi and X. He, Transportation Research Record Journal of the Transportation Research Board, 2070, No. 1: 13 (2008); https://doi.org/10.3141/2070-03.
- 7. T. Ji, Cement and Concrete Research, 35, No. 10: 1943 (2005); https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.07.004.
- O. Akhlaghi, T. Aytas, B. Tatli, D. Sezer, A. Hodaei, A. Favier, K. Scrivener, Y. Z. Menceloglu, and O. Akbulut, *Cement and Concrete Research*, 101: 114 (2017); https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.028.
- 9. K. Wile and G. J. Parra-Montesinos, ACI Materials Journal, 109, No. 3: 379 (2012).
- K. Wille, A. E. Naaman, and G. Parra-Montesinos, ACI Materials Journal, 108, No.1: 46 (2011).
- 11. M. Sanytsky, B. Rusyn, J. Halbiniak, and J. Szymanska, Budownictwo o Zoptymalizowanym Potencjale Energetycznym, 2, No. 12: 96 (2013).
- H. J. H. Brouwers and H. J. Radix, SCC'2005-China-1st International Symposium on Design, Performance and Use of Self-Consolidating Concrete (May 26-28, 2005, Changsha, Hunan, China), p. 109; https://doi.org/10.1617/2912143624.010.
- 13. K. Jayakumar, International Symposium on Ultra High Performance Concrete (September 13–15, 2004, Kassel, Germany), p. 165.
- 14. L. Raki, J. Beaudoin, R. Alizadeh, J. Makar, and T. Sato, *Materials (Basel)*, 3, No. 2: 918 (2014); https://doi.org/10.3390/ma3020918.
- 15. Xun Yu and Eil Kwon, Smart Mater. Struct., 18, No. 5: 055010 (2009); https://doi.org/10.1088/0964-1726/18/5/055010.
- K. Wile, A. E. Naaman, S. El-Tawil, and G. Parra-Montesinos, *Materials and Structures*, 45, No. 3: 309 (2012); https://doi.org/10.1617/s11527-011-9767-0.
- Y. Tanaka, K. Maekawa, Y. Kameyama, A. Ohtake, H. Musha, and N. Watanabe, *Designing and Building with UHPFRC*, 12: 149 (2011); https://doi.org/10.1002/9781118557839.ch12.

Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsyubynsky Str., UA-50002 Chernivtsi, Ukraine

¹ TABLE 1. Mixtures No. 1 and No. 2.

- 2 Fig. 1. A typical diffractogram of the phase composition of cement, which contains various clinker minerals (Table 2).
- 3 Fig. 2. Diffractogram of cement hydration compounds and NS, MTK.
- ⁴ Fig. 3. Diffractogram of cement hydration compounds.
- ⁵ **TABLE 2.** Quantitative ratio (in %) between the phases of cement.
- ⁶ **TABLE 3.** Components of the phases of sample No. 2 (Fig. 2).

⁷ Fig. 4. SEM images of fracture surface of the cement matrix of composition: a) No. 1, δ) No. 2.

 $^{^8}$ Fig. 5. The elemental composition of concrete samples, a) No. 1 and 6) No. 2, according to the results of energy dispersive X-ray analysis corresponding to the pictures in Fig. 4, a, b,

 ⁹ Fig. 6. SEM image of the microstructure of the cut surface of the cement matrix composition No. 2.
 ¹⁰ TABLE 4. Quantitative relationships between the main components of the elemental compo-

sition of fracture of concrete composition No. 1. ¹¹ **TABLE 5.** Quantitative ratios between the main components of the elemental composition

of cracking concrete No. 2.

PACS numbers: 62.20.Qp, 62.23.Kn, 81.15.Jj, 81.40.Pq, 81.65.Lp, 81.70.Jb, 82.80.-d

Structure and Properties of Piston Rings with Ion-Plasma Multilayer Nanohardening

T. S. Skoblo¹, O. I. Sidashenko¹, I. E. Garkusha², V. S. Taran², R. M. Muratov², E. A. Satanovskiy³, O. K. Oleynik³, T. V. Maltsev¹, V. M. Romanchenko¹, and O. D. Martynenko¹

¹Kharkiv Petro Vasylenko National Technical University of Agriculture, 44, Alchevskikh Str., UA-61002 Kharkiv, Ukraine
²National Science Centre 'Kharkiv Institute of Physics and Technology', 1, Akademichna Str., UA-61108 Kharkiv, Ukraine
³State Enterprise 'Malyshev Plant', 126, Plekhanivs'ka Str., UA-61037 Kharkiv, Ukraine

A method and application parameters for hardening of oil-scraper piston rings by multilayer ion-plasma TiN/CrN nanocoating are proposed. An increase in the microhardness of piston rings by 143 times relative to serial rings is shown. An increase in the wear resistance of piston rings by 12 and 15.7 times is achieved at sliding speeds of 1 and 1.3 m/s, respectively. The chemical-composition study of friction surface of the rings with hardening is carried out. Structurization of the adjacent surface of both variants of rings due to cyclic effects during friction is revealed. A method for estimating diffusion of the Fe rings towards the strengthening multilayer coating is proposed.

Запропоновано метод і параметри зміцнення мастилознімних поршневих кілець багатошаровим йонно-плазмовим нанопокриттям TiN/CrN. Показано збільшення мікротвердости поршневих кілець у 143 рази в порівнянні з серійними кільцями. Досягнуто збільшення зносостійкости поршневих кілець у 12 і 15,7 рази при швидкостях ковзання в 1 і 1,3 м/с відповідно. Проведено дослідження хемічного складу поверхні тертя кілець із зміцненням. Виявлено структуризацію прилеглої поверхні обох варіянтів кілець при циклічному впливі процесу тертя. Запропоновано метод оцінки дифузії Fe кілець у бік зміцнювального багатошарового покриття.

661

Предложены метод и параметры упрочнения маслосъёмных поршневых колец многослойным ионно-плазменным нанопокрытием TiN/CrN. Показано увеличение микротвёрдости поршневых колец в 143 раза по сравнению с серийными кольцами. Достигнуто увеличение износостойкости поршневых колец в 12 и 15,7 раза при скоростях скольжения в 1 и 1,3 м/с соответственно. Проведено исследование химического состава поверхности трения колец с упрочнением. Обнаружена структуризация прилегающей поверхности обоих вариантов колец при циклическом воздействии процесса трения. Предложен метод оценки диффузии Fe колец в сторону упрочняющего многослойного покрытия.

Key words: piston rings, ion-plasma multilayer nanocoating, wear, microhardness, X-ray microanalysis, diffusion.

Ключові слова: поршневі кільця, йонно-плазмове багатошарове нанопокриття, знос, мікротвердість, мікрорентґеноспектральна аналіза, дифузія.

Ключевые слова: поршневые кольца, ионно-плазменное многослойное нанопокрытие, износ, микротвёрдость, микрорентгеноспектральный анализ, диффузия.

(Received 3 May, 2019)

1. INTRODUCTION

In operating conditions that differ in the type of engines, the parameters of the actual loads, both different sizes of piston rings and the material for their manufacture are used. The main parameters varying under their operating conditions are the speed of sliding and pressure on their working surface. These processes determine their physicochemical and structural changes that characterize wear. A detailed analysis of changes in operating parameters under specific conditions can only be carried out based on the information obtained about their influence and the choice of the most effective method of hardening and the use of parts.

This study presents the results that analyse the effect of different sliding speeds from 0.7 up to 1.6 m/s on the wear of hardened piston rings with an ion-plasma coating. Of particular interest are sliding speeds of 1.0 and 1.3 m/s, which are accompanied by both the same ratio of components during the test and a sharp drop in the proportion of the coating with a different friction path.

The results of previous studies conducted by the authors to determine the degree and nature of wear of serial oil-scraper piston rings of the diesel generator (engine) D100 confirmed their low wear resistance [1].

To solve the problem of increasing their operational durability,

662

the working surfaces of such grey cast iron rings were hardened using TiN/CrN multilayer ion-plasma nanocoating and individual wear resistance was evaluated under different friction conditions [2, 3]. So, in each case, a multiple decrease in wear of the hardened rings relatively to serial ones was revealed. However, when taking into account different operating modes of the engine (acceleration and braking) and, consequently, different moving speeds of the piston group, a consistent comparative assessment of the physical and mechanical properties at different sliding speeds of such rings is of great interest, since it does not appear to predict their changes in operation possible.

Purpose of the work is determination of the wear rate at different sliding speeds of the oil-scraper piston rings of the diesel engine D100, hardened by multilayer ion-plasma nanocoating TiN/CrN and evaluation of diffusion processes developing during the life cycle of their operation.

2. OBJECT, MATERIALS AND RESEARCH METHODS

An object of the research is the process of wear of the oil-scraper piston rings of the engine D100 before and after their hardening. The cross section of the ring with a working surface of 0.2 mm high, that Figs. 1 shows, was analysed. The working surface is designed to remove the oil from the walls of the cylinder into the engine crankcase, which prevents it from entering the combustion chamber.

To assess the degree of the wear resistance increase of the rings, a multilayer ion-plasma coating of the TiN/CrN system was applied on Bulat-type equipment. The deposition of the coating was carried out at an arc current I = 100 A with a substrate bias voltage of U = -200 V. Alternately, 6 layers of CrN and 5-TiN were applied,



Figs. 1. A sketch of the cross section of the oil-scraper piston ring of D100 diesel engine.

pre-spraying a sublayer of pure Cr of 50 nm thickness. The thickness of the 1^{st} layer of TiN is 49 nm, and the CrN is 240 nm. The CrN/TiN ratio was 5.8. The total thickness of the multilayer coating reached 1.7 μ m (taking into account the chromium sublayer).

According to serial manufacturing technology, these products are subjected to galvanic tinning to reduce the period of their burn-in due to the formation of a tin layer on the working surface of the ring. The tin coating has a non-uniform grain structure consisting of individual fragments and ironed areas. Serial rings were tested along with the TiN/CrN ion-plasma coating hardened ones for comparative evaluation of their tendency to wear.

To determine the nature and rate of wear of such rings, bench tests were performed on a specialized machine under conditions of sliding friction during reciprocating motion. In the machine was installed one sample taken from the cylinder liner and two ones from the piston rings of the compared variants. The moving part was a sample cylinder liner. Samples of cylinder liners are made of



Figs. 2. A scheme of bench tests samples of oil-scraper piston rings. 1 sample cylinder liner; 2—drip feed oil pipe; 3—samples of oil-scraper piston rings; 4—cargo; 5—sample holder.



Figs. 3. Wear samples of the cylinder liners at a speed of 1.3 m/s: 1—wear of the cylinder liners that worked with the hardened rings; 2—wear of the cylinder liners that worked with the serial ones.

grey cast iron and subjected to phosphatization (serial technology).

The constant moving speed of the moving samples for each variant was 1 and 1.3 m/s. The value of the specific pressure on the working surface of the ring was 0.8 MPa. This allowed obtaining a modelling process of wear for a shorter test period. The scheme of bench tests samples is presented in Figs. 2.

The length of the stroke of the cylinder liner sample was 100 mm (Figs. 2). The feed of SAE 40 oil in the friction zone was 1-2 drops per minute. The total test time was 100 hours, of which the first stage was 3 hours, the second stage of the main tests was 25 hours, and the third stage of the main tests was 72 hours. The total length of the traversed friction path for specimens tested at a speed of 1 m/s was of 360 km, and at 1.3 m, it was of 468 km. Between the stages of testing, the level of weight wear, the change in microhardness, and the height of the working surface of the rings were recorded. After testing, the working surface of the rings samples was evaluated by X-ray microanalysis to determine changes in the chemical elements of the ion-plasma coating.

3. RESEARCH RESULTS

For all stages of testing, the total weight wear of cylinder liners (I) installed in a pair with the hardened rings is 6% lower at a speed of 1.3 m/s (Figs. 3), compared with the serial ones. At the same speed, during the first stage of the test, the wear of the cylinder liner, which worked in a pair with the hardened rings, is 3 times higher than the serial ones. This is explained by the presence of tin coating on serial products, intended for accelerated run-in of tribopairs. At the second stage of testing, a higher wear (3 times) is observed for the cylinder liner, which worked in tandem with the serial rings, relatively the hardened ones by the coating. At the third stage of testing, the weight wear of the cylinder liner, which worked with the hardened rings, is by 13% lower than the serial ones. It should be noted that the total wear rate of the cylinder liners, assessed by weight loss, paired with the hardened piston rings is also by 6%lower. Considering the high microhardness of rings with the ionplasma coating, the processes of local transfer of material from the cylinder liner surface were recorded, which caused increased wear at the initial stage of testing (Figs. 3).

Another picture is observed at a sliding speed of 1 m/s. The total weight wear of the cylinder liners (I) tested with the hardened rings is by 42% higher than serial ones (Figs. 4). It follows that increased wear is characteristic of the cylinder liner that worked in a pair with the hardened rings, which also falls on the period of runin. In this case, the weight wear is 3 times higher, compared with



Figs. 4. Wear samples of the cylinder liners at a speed of 1 m/s: 1—wear of the cylinder liners that worked with the hardened rings; 2—wear of the cylinder liners that worked with the serial ones.

the cylinder liner, tested with the serial rings. This is explained by the presence of tin coating on the serial products, intended for accelerated run-in of tribopairs. However, at the second stage of testing, at the same speed, the weight wear of the cylinder liner, which worked in a pair with hardened rings, decreases by 43% compared to the serial ones, and at the third stage, it decreases by 29%. At the same time, the wear rate of cylinder liners, estimated by weight loss, worked in a pair with hardened piston rings is by 42% lower.

A slight gain of the hardened rings of $1000 \ \mu g$ at the 2^{nd} and 3^{rd} stages (Figs. 5) is also associated with the local adhesion of individual zones of the friction surfaces. Evaluation results are characteristic of higher wear rates of the serial rings. Such process of hardening by the ion-plasma coating at a higher speed of testing showed that wear decreases by 12 times.

The increase of the samples weight of both variants of the rings at the last stage of testing (Figs. 6) at a sliding speed of 1 m/s is also associated with the local adhesion of individual zones of the friction surfaces. The test results indicate about a high rate of the serial rings wear, and with an ion-plasma coating ones, they show that it decreases by 15.7 times.

Table 1 shows the increase of the working surfaces height of the serial and hardened rings after testing at a sliding speed of 1.3 m/s, and Table 2 shows the same indicator of the rings at a sliding speed of 1 m/s respectively. The height of the working surfaces of the serial rings after testing increased on average by 0.04 mm, and the height of the hardened rings increased by 0.01 mm. The observed is the result of the process development of plastic deformation of the rings working surfaces, especially in the absence of hardening. The wear rate by changing the height of the ring working surfaces shows that, for hardened ones, it is lower by $\cong 4$ times



Figs. 5. Degree of the oil-scraper piston rings wear at a sliding speed of 1.3 m/s: 1—wear of the hardened rings; 2—wear of the serial ones.



Figs. 6. Degree of the oil-scraper piston rings wear at a sliding speed of 1 m/s: 1—wear of the hardened rings; 2—wear of the serial ones.

at both friction speeds.

The tin coating ensures the stability of indicators only during the period of running-in, and after the 2^{nd} stage of testing, the difference in the degree of hardening is recorded (Figs. 7, *a*, *b*). This trend is characteristic of both sliding speeds. The average initial microhardness of the rings samples with TiN/CrN coating is 148 times higher than the serial ones before testing. The microhardness of the hardened rings after the 2^{nd} stage of testing increases by 3 times, after the 3^{rd} —by 2 times relatively to the serial ones at a speed of 1.3 m/s. The microhardness of the hardened rings after

Variant of piston	rings	Height of the rings working surfaces, mm
with the miN (CuNI coefficient	sample No. 1	0.01
with the fin/Criv coating	sample No. 2	0.01
the aprial of piston rings	sample No. 3	0.04
the serial of piston rings	sample No. 4	0.04

TABLE 1. Increasing the height of the working surfaces of the rings at a sliding speed of 1.3 m/s.

TABLE 2. Increasing the height of the working surfaces of the rings at a sliding speed of 1 m/s.

Variant of piston	rings	Height of the rings working surfaces, mm
	sample No. 1	0.01
with the TiN/CrN coating	sample No. 2	0.02
the conicl of nicton ninge	sample No. 3	0.05
the serial of piston rings	sample No. 4	0.07

the 2^{nd} stage of testing at a speed of 1 m/s is higher by 3.6 times, after the 3^{rd} —by 17% relatively to the serial ones.

The microhardness of the rings samples with the ion-plasma coating after the 2^{nd} stage of testing decreases by 3.7 times when two speeds are combined, and after the 3^{rd} —by 6 times at 1.3 m/s and 11 times at 1 m/s, respectively, relative to the initial value of the traditional variant. The average microhardness of serial rings increases by 11 times from the initial indicator of the second stage of testing, and does not significantly change in the third (Figs. 7, a, b).

The results of local X-ray microanalysis of friction working surfaces of the serial rings and TiN/CrN hardened by multilayer nanocoating ones and tested at a speed of 1.3 m/s are presented in Table 3 and 4, and at a speed of 1 m/s, in Table 5 and 6, respectively. The initial (before the tests) chemical composition and after the tests of the serial ring surface at a speed of 1.3 m/s are shown in Table 3 (spectrum 1 and 2, respectively), and after testing at a speed of 1 m/s—in Table 5 (spectrum 2). Figure 8 shows the zones of determining the chemical composition of the initial surface (spectrum 1) and the friction zone (spectrum 2) of the serial ring at a speed of 1.3 m/s, and similarly, Figs. 9 (spectrum 1 and 2)—of the hardened ring tested at increased sliding speed. Figure 10 shows the zones for determining the chemical composition of the initial surface (spectrum 1) and the friction zone (spectrum 2) of the serial ring at



Figs. 7. Microhardness of the rings hardened by ion-plasma coating (1, 2) and the serial ones (3, 4): *a*—after the testing at a sliding speed of 1.3 m/s; *b*—at a sliding speed of 1 m/s.

a speed of 1 m/s, and Figs. 11 shows the similar zones (spectrum 1 and 2) for the hardened ones at the same speed. The depth of the analysed zone was 2 μ m.

It should be noted that tin in the samples of serial rings, due to their complete wear, was not found on either of the working surfaces in both test speeds. This is also confirmed by the increase in microhardness after the 2^{nd} and 3^{rd} stages of testing to the level of the base metal (grey iron).

At the same time, the effect of plastic deformation of the area was revealed, which is expressed in violation of the integrity of the tin coating of the surface adjacent to the friction one (Figs. 8 and 10). This is due to the Saint-Venant's effect [4] accompanied by the localization of the stress-strain state of nearby material, as a result

TABLE 3. Chemical composition of the initial (spectrum 1) surface and friction zone (spectrum 2) of the serial piston ring tested at a speed of 1.3 m/s.

Analysis zone	С	0	Al	Si	Mn	Fe	Sn
spectrum 1	1.09	_	0.29	0.29	_	1.14	97.21
spectrum 2	2.69	_	0.23	1.86	1.25	94.20	—

TABLE 4. Chemical composition of the initial (spectrum 1) surface and friction zone (spectrum 2) of the ring coated by TiN/CrN tested at a speed of 1.3 m/s.

Analysis zone	С	0	Al	Si	Р	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe
spectrum 1	0.8	0.13	—	0.16	—	—	14.5	83.77		0.63
spectrum 2	3.59	—	0.55	1.77	0.59	0.20	0.80	2.20	1.28	89.03

TABLE 5. Chemical composition of the friction surface (spectrum 2) of the serial piston ring tested at a speed of 1 m/s.

Analysis zone	С	0	Al	Si	Р	Ca	Cr	Mn	Fe	Sn
spectrum 1	1.09	—	0.29	0.29	—	—	_	—	1.14	97.21
spectrum 2	2.23	—	0.23	1.65	0.52	_	0.42	1.66	93.28	—

TABLE 6. Chemical composition of the friction surface of the ring with a TiN/CrN coating tested at a sliding speed of 1 m/s.

Analysis zone	С	0	Al	Si	Р	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe
spectrum 1	0.8	0.13	—	0.16	—	_	14.5	83.77		0.63
spectrum 2	4.41	0.91	0.60	1.25	—	0.77	10.76	39.08	—	42.22

of which external loads are applied to the area of the working surface. The change in the macrorelief in the area of contact of the inclined surface to the working one corresponds to a value close to the size of $\approx 0.45 - 0.5$ mm.

The friction surface is characterized by the formation of longitudinal bands on the working surfaces of all analysed variants of the rings. They are formed due to friction in the direction of their movement during operation. The appearance of friction and graphite mesh on the working surface of the serial rings is also observed, which are presented in the form of individual, chaotically located and oriented black plate inclusions (Figs. 8 and 10, spectrum 2),



Figs. 8. A zone of determining the chemical composition of the initial surface (spectrum 1) and the friction zone (spectrum 2) of the serial ring tested at a speed of 1.3 m/s (Table 3).



Figs. 9. An area of local chemical analysis of the initial surface (spectrum 1) and the friction surface (spectrum 2) of the ring with the TiN/CrN coating after testing at a sliding speed of 1.3 m/s (Table 4).

which corresponds to the original metal.

The analysis results of the initial surface of the samples tested at a speed of 1.3 m/s of oil-scraper piston rings with the TiN/CrN multilayer ion-plasma coating showed that the initial ratio of the components of Cr/Ti coating was 5.77. The proportion of components in the coating (in terms of the ratio of Ti and Cr) after testing was 3% in total and the proportion of the base (C, O, Si, Mn,



Figs. 10. A zone of determining the chemical composition of the initial surface (spectrum 1) and the friction zone (spectrum 2) of the serial ring tested at a sliding speed of 1 m/s (Table 5).



Figs. 11. Local chemical analysis zones of the initial (spectrum 1) and working surface (spectrum 2) of the ring with the TiN/CrN coating after testing at a sliding speed of 1 m/s (Table 6).

Fe) increased up to 95.67% that indicates about significant wear of the deposited coating at this speed of friction. At the same time, the Cr/Ti ratio decreased from 5.77 to 2.75, where the proportion of Cr after the tests decreased by 38 times, and the proportion of Ti decreased by 18 times.

According to the previously proposed calculation method [5], the residual thickness of the TiN/CrN coating after testing is 50 nm. After the test, Al (0.55%), P (0.59%) and Ca (0.2%) were found on the working surface. Perhaps the appearance of phosphorus is due to its partial transfer from the surface of the counterbody (phosphated sample of the cylinder liner) during testing, and the appearance of Al and Ca on the surface is possible due to friction under lubrication conditions, which, in turn, can be the result of local adhesion (characterized by weight gain of the ring samples at the 2^{nd} and 3^{rd} stages of testing).

Total proportion of the coating of the ring tested at 1 m/s is 49.84%, and that of the base is 48.77%. The ratio of Cr/Ti decreased to 3.63 compared with the original one. The proportion of Ti decreased by only 1.35 times, and Cr by 2.14 times in relation to the initial composition of the coating. The residual thickness of the coating was 850 nm. At the same time, there is a partial transfer of phosphorus (Table 5, P = 0.52%) to the surface of the serial ring from its counterbody. The observed is due to the weight gain of this sample after the tests (Figs. 6).

At the same time, the fact of a pronounced structuring of the tin coating in the inclined surface of the serial ring adjacent to the friction zone with a length of $\approx 0.45-0.5$ mm was revealed (Figs. 8 and 10, spectrum 1). It also indicates the degradation of the base metal and its low resistance to cyclic exploitation. In this case, in rings with the ion-plasma coating, a similar structuring of an inclined surface is not observed (Figs. 9 and 11, spectrum 1), which is explained by the high degree of the coating resistance to the development and propagation of deformations caused by cyclic friction.

The characteristic longitudinal stripes on the working surface of both variants of the rings are formed due to friction in the direction of movement of the ring during operation. The formation of a graphite grid in the working surface of the serial rings is also observed, which are also presented in the form of individual, randomly arranged and oriented elongated and black inclusions (Figs. 8 and 10, spectrum 2) that corresponds to the structure of the original metal.

To predict diffusion processes and wear by changing the proportion of coating during friction, a method [6] was proposed, which consists in estimating changes in the local chemical composition in the friction zone taking into account the initial surface of the piston rings in depth taking into account the coating area, the transitional layer and the layer formed after operation, that is a general change in the content of components in the coating-base system.

As shown in Table 7, the initial ratio of the base element of cast iron (Fe) to the elements of the ion-plasma coating of the piston

Sliding speed, m/s	Concentration of Fe, %	Coating of the ring (Ti + Cr), %	Ratio (Fe)/(Ti,Cr)	Characteristic of transition zone
Initial state of the system	0,63	98,27	0,006	No diffusion, high wear resistance
0,7	23,4	73,6	0,32	Low diffusion of Fe and high wear resistance
1,0	42,22	49,84	0,85	Moderate diffusion of Fe and high wear re- sistance
1,3	89,03	3,0	29,7	Diffusion of Fe and coating wear increase sharply
1,6	94,2	absent	initial state of the metal	Wear of the coating, low wear resistance

TABLE 7. The ratio of the components of the substrate to the coating at different sliding speeds.

ring (Ti,Cr) is 0.006. Operation at a speed of 0.7 m/s intensifies the processes of diffusion and destruction of the coating on graphite inclusions and the ratio is 0.32 (increases 53 times). After operation at a speed of 1 m/s, the ratio increases by 142 times to 0.85 relative to the initial state with the coating, which indicates about significant increase of the Fe diffusion into the coating due to friction already with increasing speed. At a speed of 1.3 m/s, the total Fe content is increased by 4950 times, to 29.7 from the original. At a sliding speed of 1.6 m/s, as a result of friction, the ion-plasma coating completely wears out on the ring surface. At the same time, for a speed of 0.7 m/s, an initial (relatively low) Fe content in the coating can be observed, which characterizes a high level of wear resistance and a slight diffusion of iron from the substrate.

The results of the change in the concentration of iron and the components of the coating at different sliding speeds are shown in Figs. 12. As can be seen from the graph, a change in one of the most important parameters of operation (sliding speed) affects the intensification of the coating wear process and local diffusion of iron toward the surface. This is especially noticeable at sliding speeds of 1.3 and 1.6 m/s (Figs. 12).

Based on the results of an X-ray microanalysis, the scanning probe of which forms a spherical zone when evaluating the chemical composition of the ring friction surface with a penetration radius of 2 μ m, a simultaneous assessment was made of the wear amount of the coating and diffusion of the piston rings main element of Fe as



Figs. 12. Dependence of changes in the concentration of the components of the coating and the base at different sliding speeds: 1—the basic components of the ion-plasma coating (Ti + Cr); 2—the basic component of the serial ring (Fe).



Figs. 13. Scheme of changes in the concentration of the base $(S_{(\text{Fe})})$ and coating $(S_{(\text{Ti},\text{Cr})})$: *1*—initial coating analysis zone $(S_{(\text{Ti},\text{Cr})} = 5.9 \ \mu\text{m}^2, \ S_{(\text{Fe})} = 0.4 \ \mu\text{m}^2)$; *2*—analysis zone at a speed of 0.7 m/s $(S_{(\text{Ti},\text{Cr})} = 5.3 \ \mu\text{m}^2, \ S_{(\text{Fe})} = 1.0 \ \mu\text{m}^2)$; *3*—analysis zone at a speed of 1 m/s $(S_{(\text{Ti},\text{Cr})} = 3.8 \ \mu\text{m}^2, \ S_{(\text{Fe})} = 2.5 \ \mu\text{m}^2)$; *4*—analysis zone at a speed of 1.3 m/s $(S_{(\text{Ti},\text{Cr})} = 0.2 \ \mu\text{m}^2, \ S_{(\text{Fe})} = 6.1 \ \mu\text{m}^2)$; *5*—analysis zone at a speed of 1.6 m/s $(S_{(\text{Ti},\text{Cr})} = 0.0 \ \mu\text{m}^2, \ S_{(\text{Fe})} = 6.3 \ \mu\text{m}^2)$.

a result of operation. For this purpose, at each sliding speed, the cross-sectional area of the residual coating was calculated from the content of Ti, Cr, and Fe (Figs. 13), using the previously developed method for such coatings [5]. After that, the difference in the changes of the chemical composition before and after the test of the coating and the base separately (%) were related to their area. The difference in the chemical composition and area in the hardened ring corresponds to an estimate of the local wear value, and the same difference corresponds to an increase in the base fraction—the level of diffusion of Fe. Table 8 presents the calculation results, and Figs. 13 presents their influence.

Studies have shown that the wear resistance of such a coating

Sliding speed, m/s	Residual coating area $S_{({ m Ti}+{ m Cr})}$, $\mu{ m m}^2$	Base area $S_{ m (Fe)}$, $\mu { m m}^2$	$egin{aligned} & ext{Ratio} \ & \left rac{\left \left(ext{Ti}, ext{Cr} ight)_{ ext{HCX}} - \left(ext{Ti}, ext{Cr} ight)_{ ext{ au}} ight }{\left S_{ ext{(Ti,Cr)}_{ ext{HCX}}} - S_{ ext{(Ti,Cr)}_{ ext{ au}}} ight } , \ & \ & \ & \ & \ & \ & \ & \ & \ & \ $	$\begin{array}{c} \text{Ratio} \\ \frac{\left \left(\text{Fe}\right)_{\text{\tiny HCX}} - \left(\text{Fe}\right)_{\text{\tiny TP}}\right }{\left S_{(\text{Fe})_{\text{\tiny HCX}}} - S_{(\text{Fe})_{\text{\tiny TP}}}\right }, \\ \% / \mu \text{m}^2 \end{array}$
Initial state of the system	5.9	0.4	16.7	1.6
0.7	5.3	1.0	41.1	38
1.0	3.8	2.5	23	19.8
1.3	0.2	6.1	16.7	15.5
1.6	0.0	6.3	16.7	16

TABLE 8. The ratio of the percentage change in the elements of the coating and the basics of the rings.

substantially depends on nanolayers with titanium nitrides, which are differed by higher hardness. Increasing their thickness to further increase wear resistance in other conditions may not be effective due to the propensity for damage under operating conditions. Probably, if necessary, this problem can be solved by increasing the number of nanolayers TiN and reducing the thickness of CrN.

4. CONCLUSIONS

The technology of hardening of piston rings by multilayer ionplasma coating TiN/CrN is proposed. The coating was deposited with an arc current $I_d = 100$ A and the substrate bias voltage $U_{\rm cm} = -200$ V. Alternately, 6 layers of CrN and 5 layers of TiN were applied, after spraying with a pure Cr sublayer $\cong 50$ nm of thickness. The thickness of the TiN layer is 49 nm, and the CrN layer is 240 nm. The CrN/TiN ratio was 5.8. The total thickness of the multilayer coating is 1.7 µm.

Estimated wear characteristics of the oil-scraper piston rings at different sliding speeds (0.7–1.6 m/s). As established, the wear occurs both in weight and in increase of the height of the working surface. The test results of the rings during hardening with a multilayer ion-plasma coating showed that the weight wear rate decreases by 12 times at a sliding speed of 1.3 m/s and by 15.7 times at a speed of 1 m/s, which correspond to different values of friction path. The height of the working surface in such rings is kept more

stable to the original size with respect to the serial.

The evaluation of the local chemical composition of the friction surface of the piston rings with TiN/CrN coating was carried out in tests with a sliding speed of 1.3 m/s, equal to 468 km of the traversed friction path. At the same time, the chromium after tests decreased by 38 times, and the titanium—by 18. Tests at a sliding speed of 1 m/s are characterized by a decrease of the titanium by only 1.35 times, and the chromium by 2.14 relative to the original composition.

The fact of structurization of an inclined surface adjacent to the working surface of the serial piston ring is revealed by an amount close to the height of the working surface ($\cong 0.45-0.5$ mm). This is especially true for piston rings without a special multilayer coating, which can lead to degradation of the structure in this zone and the onset of damage.

Based on the obtained results about the effect of operating parameters and the features of structure formation in the process of friction, it is recommended to use multilayer coatings, which differ by levels of hardness and their ratio that determines the performance and reliability of the product.

REFERENCES

- T. S. Skoblo, A. I. Sidashenko, E. A. Satanovskii, A. K. Oleinik, and T. V. Mal'tsev, *Mat. Sci.*, 53, Iss. 4: 501 (2018); https://doi.org/10.1007/s11003-018-0102-6.
- T. S. Skoblo, A. I. Sidashenko, A. V. Taran, R. M. Muratov, and T. V. Maltsev, *Povyshenie Stoikosti Porshnevykh Kolets Mnogosloinym Ionno-Plazmennym Pokrytiem* [Durability Increase of Piston Rings by Multilayer Ion-Plasma Coating] (Moscow: Tekhnologiya Mashinostroyeniya: 2019), vol. 3, p. 24 (in Russian).
- T. S. Skoblo, A. I. Sidashenko, I. E. Garkusha, A. V. Taran, R. M. Muratov, and T. V. Maltsev, *Problems of Atomic Science and* Technology, 6, No. 118: 304 (2018).
- V. V. Kalashnikov and M. I. Karyakin, Prikladnaya Mekhanika i Tekhnich. Fizika, 47, No. 6: 129 (2006) (in Russian); http://www.sibran.ru/upload/iblock/e3c/e3c2e51ba6e64e0b53ef244424f84df6.pdf.
- T. S. Skoblo, O. I. Sidashenko, I. E. Garkusha, V. S. Taran, R. M. Muratov, E. A. Satanovskii, O. K. Oleinik, T. V. Maltsev, I. M. Rybalko, and P. S. Syromyatnikov, Sposib Prohnozuvannya Dovhovichnosti Efektyvnoyi Tovshchyny Bahatosharovoho Zmitsnyuyuchoho Pokryttya Porshnevykh Kilets' [Method of Predicting the Durability of Effective Thickness of Multilayer Hardened Coating of Piston Rings] (Patent No. 117673 of Ukraine, F16J 9/00 (Korysna Model', No. 13) (2017)) (in Ukrainian).
- T. S. Skoblo, O. I. Sidashenko, I. E. Garkusha, V. S. Taran, R. M. Muratov,
 E. A. Satanovskii, O. K. Oleinik, T. V. Maltsev, and V. N. Romanchenko,
 Sposib Prohnozuvannya Dyfuziyi Komponenta Osnovy Porshnevykh Kilets' v

Ionno-Plazmove Pokryttya pry Riznykh Parametrakh Tertya [Method of Predicting the Diffusion of the Component of the Base of the Piston Rings in the Ion-Plasma Coating at Various Friction Parameters] (Patent No. 130854 of Ukraine, F16J 9/00 (Korysna Model', No. 24) (2018)) (in Ukrainian).

© 2019 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 61.46.Np, 61.48.De, 81.07.De, 81.07.Gf, 81.15.Gh, 81.16.Be, 85.35.Kt

Вуглецеві наноструктури, синтезовані на модернізованій установці йонно-плазмового напорошення типу «Булат»

В. Є. Панарін, М. Є. Свавільний

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, бульвар Академіка Вернадського, 36, 03142 Київ, Україна

Розроблено методу синтези вуглецевих наноструктур (вуглецеві нанотрубки (ВНТ), аморфний графен) на йонно-плазмових установках типу «Булат» з дуговим розпорошенням катоди на металевих підкладинках з титану та заліза. Для запобігання хемічній взаємодії металевих підкладинок з плівками металу-каталізатора за високих температур винайдено спосіб створення дифузійного бар'єру з нітридів або гідридів в одній технологічній операції. При створенні композиційного покриття на титанових стопах і залізі, зміцненого ВНТ, вирішено проблему відсутности взаємодії між ними та карбідоутворювальним металом-матрицею шляхом напорошення захисного покриття з міді. Суцільне мідне покриття на ВНТ, каталітичних центрах і металевій підкладинці з великою площею поверхні являє перспективну структуру для вирішення проблеми відповідности габаритів мініятюрних електронних пристроїв і радіяторів їх охолодження. Одержано покриття з наночастинок аморфного вуглецю на кремнійових і металевих підкладинках, що являє перспективну основу для розробки прямих перетворювачів сонячної енергії в електричну.

The method for synthesis of carbon nanostructures (carbon nanotubes (CNT), amorphous graphene) by ion-plasma 'Bulat'-type plants with arc sputtering of cathode on metal titanium and iron substrates is developed. In order to prevent the chemical interaction of metallic substrates with films of metalcatalyst at high temperatures, the method of creating a diffusion barrier of nitrides or hydrides in one technological operation is invented. When creating a composite coating on titanium alloys and iron strengthened by CNT, the problem of the absence of interaction between them and the carbide-forming metal-matrix by spraying a protective coating of copper is solved. Solid copper coating on CNT, catalytic centres and metal substrate with a large surface area is a perspective structure for solving the problem of matching the dimensions of miniature electronic devices and their cooling radiators. The coating of carbon amorphous nanoparticles on silicon and metal substrates is obtained that is a perspective base for the development of direct converters of

679

solar energy into electric one.

Разработан метод синтеза углеродных наноструктур (углеродные нанотрубки (УНТ), аморфный графен) на ионно-плазменных установках типа «Булат» с дуговым распылением катода на металлических подложках из титана и железа. Для предотвращения химического взаимодействия металлических подложек с плёнками металла-катализатора при высоких температурах разработан способ создания диффузионного барьера из нитридов или гидридов в одной технологической операции. При создании композиционного покрытия на титановых сплавах и железе, упрочнённого УНТ, решена проблема предотвращения взаимодействия между ними и карбидообразующим металлом-матрицей путём напыления защитного покрытия из меди. Сплошное медное покрытие на УНТ, каталитических центрах и металлической подложке с большой площадью поверхности представляет собой перспективную структуру для решения проблемы соответствия габаритов миниатюрных электронных устройств и радиаторов их охлаждения. Получено покрытие из наночастиц аморфного углерода на кремниевых и металлических подложках, что представляет перспективную основу для разработки прямых преобразователей солнечной энергии в электрическую.

Ключові слова: метода синтези вуглецевих наноструктур, металеві підкладинки, нанорозмірні радіятори, автоелектронна емісія.

Key words: carbon-nanostructures synthesis method, metal substrates, nanosize radiators, autoelectron emission.

Ключевые слова: метод синтеза углеродных наноструктур, металлические подкладки, наноразмерные радиаторы, автоэлектронная эмиссия.

(Отримано 26 червня 2019 р.)

1. ВСТУП

У всіх технічно розвинених країнах проводяться інтенсивні пошуки новітніх технологій одержання наноструктурних модифікацій вуглецю (фуллерени, графен, нанотрубки, нановолокна, карбін тощо) [1]. Переважну більшість нановуглецю, у ваговому вираженні, виробляють у вигляді порошку, левову частку якого, складають вуглецеві нанотрубки (ВНТ) різної морфології, довжини, діяметру, одно- або багатостінні, різної хіральности, дефектности, а відтак, властивостей — механічних, електричних, хемічних, оптичних тощо. Щорічне світове виробництво порошку ВНТ сягає не менше 1000 т.; мінімальна ціна може складати \cong \$2/кг, що задовольняє ринкову потребу потенційних споживачів і уможливлює використовувати їх в якості зміцнювальної фази для створення різноманітних композицій. ВНТ добавляють у бетон, пластмаси, полімери, гуму, фарби, наливну підлогу; виробляють папір з унікальними властивостями; і цей перелік постійно подовжується.

Крім розробки технологій виробництва порошку наноструктурного вуглецю, науковці технічно розвинених країн проводять інтенсивні пошукові дослідження для створення новітніх заданих нанорозмірних структур, таких як: світові лазери, електричні схеми, світлодіоди, напівпровідникові елементи електричних схем, складові нанороботів тощо [2]. Ці мікроскопічні вироби синтезуються, вирощуються або конструюються різними методами нанопереміщення та фіксації окремих атомів або їх угрупувань на твердотільних підкладинках, що є не менш важливим і перспективним напрямом використання нановуглецю.

В Інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України вперше, на базі модернізованої установки йонно-плазмового напорошення типу «Булат» з дуговим розпорошенням катоди, було синтезовано вуглецеві нанотрубки й аморфній вуглець на підкладинках з SiO₂ та Al₂O₃ [3]. Завдяки ориґінальному додатковому пристрою до установки у вигляді джерела йонів Пеннінґа (рис. 1)



Рис. 1. Порівняння традиційної (верхній ряд) і нової технології синтези ВНТ на поверхні конструкційних металів зі створенням дифузійного бар'єру з нітридів або гідридів (нижній ряд).¹

такі ж самі наноструктури вуглецю синтезовано у вигляді покриттів на металевих підкладинках — титанових стопах і сталях [4]. Перспективність цього результату полягає в тому, що відкриваються широкі можливості створення функціональних покриттів з високими триботехнічними властивостями на поверхні металів, особливо титану, який при терті схоплюється з контртілом, має низьку зносостійкість, високий коефіцієнт тертя та окиснення. Підвищення триботехнічних характеристик титанових стопів є важливим рішенням, оскільки істотно розширить область практичного використання їх у вузлах тертя.

Відмінність створеної технології (рис. 1) полягає в тому, що традиційні підкладинки є ізоляторами, і коли на їхню поверхню напорошується тонка (в 1-2 нм) плівка металу-каталізатора, то вона не змінює свого складу, тобто не взаємодіє хемічно. Так само вона не змінює свого складу, коли в подальшому піддається високотемпературному відпалу у вакуумі для перебігу коалесценції й утворення окремих каталітичних центрів (КЦ). Оскільки ізоляційна підкладинка є хемічно інертною, то взаємодії з металевою плівкою за високої температури відпалу немає, і на поверхні КЦ відбувається дисоціяція вуглецевмісного газу з виділенням атомів Карбону та наступний ріст ВНТ.

При напорошенні каталітичної плівки на поверхню металевої підкладинки її необхідно захистити від хемічної взаємодії з металом-каталізатором за високої температури. Цю проблему було вирішено шляхом насичення поверхні металевої підкладинки Нітроґеном або Гідроґеном (рис. 1) [5].

Операцію азотування або гідрування металевої підкладинки з утворенням, відповідно, нітридів і гідридів, виконано в єдиному технологічному циклі. Захищена таким чином поверхня металевої підкладинки хемічно не взаємодіє з плівкою металукаталізатора.

Формування наноструктур вуглецю на поверхні металу розкриває перспективи створення функціональних композиційних покриттів, в яких ВНТ, маючі унікальні властивості, виконують роль ефективного зміцнювача, а простір між ними заповнюється металевою матрицею. При створенні таких композицій виникає проблема запобігання можливій хемічній взаємодії між поверхнею ВНТ та металом-матрицею, якщо цей метал карбідоутворювальний. У результаті хемічної взаємодії будуть синтезуватися карбіди, властивості яких істотно відрізняються від властивостей ВНТ, а ефект композиційного зміцнення нівелюється.

2. РЕЗУЛЬТАТИ

У нашій роботі проблему відсутности хемічної взаємодії на між-

фазній поверхні ВНТ та металевої матриці вирішено шляхом напорошення на поверхню кожної трубки тонкого шару міді, який являє собою дифузійний бар'єр, оскільки мідь не взаємодіє з вуглецем [6]. У вакуумній камері установки додатково виготовлено пристрій для термічного випаровування міді, а пари Купруму розповсюджуються в усьому просторі вакуумної камери, проникаючи у простір між ВНТ. Конденсуючись на поверхнях ВНТ, підкладинці та каталітичних центрах, з яких виростають нанотрубки, пари Купруму утворюють суцільне покриття, здатне ефективно захищати від хемічної взаємодії з карбідоутворювальним металом-матрицею (рис. 2).

Крім вказаної вище функції, нанесене суцільне мідне покриття має велику загальну площу поверхні, яка контактує з підкладинкою, що представляє собою конструкційний метал, наприклад, сталь. Загальна площа поверхні суцільного мідного покриття є дуже великою, оскільки самі нанотрубки є нанорозмірними об'єктами та мають власну сильно розвинену поверхню. Таку «конструкцію» можна ефективно використовувати для вирішення задачі розсіяння тепла, що виникає в процесі роботи електронних пристроїв, особливо малих розмірів, для яких проблема охолодження стоїть дуже гостро. Усі наявні технології виготовлення радіяторів передбачають механічне оброблення масивних металевих заготовок, переважно з алюмінію, з метою розширення їхньої випромінювальної площі поверхні для дисипації тепло-





Рис. 2. Структури дифузійного бар'єру з міді, напорошені на ВНТ (*a* — вид зверху; *б* — вид збоку), та схема їх утворення (*в*).²

вої енергії в навколишній простір (повітря, вода, рідкий азот) (рис. 3) [7]. Такі конструкції є мало ефективними, але заміна повітряного теплоносія на воду або навіть рідкий азот (рис. 4) лише ускладнює конструкцію (додаткові насос, трубопроводи, арматура) та понижує надійність роботи й ускладнює технічне обслуговування охолоджувальної системи. При цьому через низький ККД та складну конструкцію габарити радіяторів зростають ще більше й істотно перевищують розміри самих електронних пристроїв, які вони охолоджують. Таким чином, виникає тупикова ситуація: загальна тенденція до мініятюризації базових елементів електронних схем втрачає сенс, оскільки габарити радіяторів істотно перевищують їхні розміри.

Для вирішення цієї проблеми потрібно віднайти новий підхід до розробки принципово іншої технології виготовлення радіяторів мініятюрних електронних пристроїв. У роботі пропонується принципово новий підхід до створення радіяторів охолодження електронних пристроїв з мікронними та нанометровими габаритами. Головна вимога до таких радіяторів полягає в тому, щоб їхні робочі елементи (поверхня розсіяння) мали розміри на рівні



Рис. 3. Традиційні радіятори, виготовлені з масивних заготовок алюмінію, (a) та порівняння габаритів електронних пристроїв і їхніх радіяторів (b).³



Рис. 4. Складні системи примусового охолодження водою (a) та рідким азотом (δ).⁴

нанометрів, що забезпечить велику площу поверхні розсіяння. Виготовляти такі радіятори за традиційними технологіями неможливо.

Оскільки розроблена в роботі методика уможливлює синтезувати ВНТ на поверхні металів (залізо, титан), з них виготовляється підкладинка, на якій з одного боку розташовується малогабаритний електронний пристрій, а на іншому вирощуються нанотрубки. Одним кінцем напорошені міддю нанотрубки закріплені на поверхні КЦ і мають з ними надійний тепловий контакт, а інший кінець розташований довільно в навколишньому просторі, куди буде розсіюватися теплова енергія. У свою чергу, КЦ в процесі напорошення та високотемпературного відпалу також мають надійний тепловий контакт з підкладинкою і, таким чином, уся «конструкція» ефективно відводить тепло через підкладинку від працюючого елементу електронної схеми. Примусовий рух повітряного теплоносія при цьому не потрібен.

З використанням попереднього досвіду синтези ВНТ в умовах CVD-процесу на установці типу «Булат» і літературні дані було одержано покриття з так званого аморфного вуглецю, який являє собою шар із нанорозмірних частинок графенових площин, що конденсувалися на поверхні підкладинки при дисоціяції вуглецевмісного газу CO_2 (рис. 5). Розмір частинок неправильної форми складає сотні, а товщина — десятки нанометрів. Зігнута форма, вірогідно, є наслідком наявности внутрішніх напружень. Звертає увагу те, що представлене на рис. 5 зображення у вторинних електронах не розмите, тобто заряд, що утворюється на поверхні зразка під дією первинного пучка електронів у колоні растрового мікроскопу, стікає, не накопичується і не розфокусує пучок. Це говорить про те, що підкладинка з кремнію та шар аморфного вуглецю на ній є струмопровідними. Аналогічні вуглецеві структури було одержано на підкладинках з монокристалів вольфраму.

На рисунку 5 також видно, що практично усі ребра аморфних частинок вуглецю, розташовані вище за інші, є найбільш яскравими. Відповідно до умов формування зображення в режимі вторинних електронів, це говорить про те, що вихід вторинних електронів (струм) з цих місць є найбільшим, тобто робота виходу мінімальна. Вочевидь, це пов'язано з дуже малим радіюсом ребер, що визначає велику напруженість електричного поля та сприяє автоелектронній емісії, оскільки температура досліджуваного в мікроскопі зразка є кімнатною (термоемісія відсутня).

Підсумовуючи вищенаведене можна зробити висновок, що велика густина наночастинок аморфного вуглецю на одиниці поверхні підкладинки, висока струмопровідність, їхні розміри, форма та малий радіюс закруглення ребер роблять одержані структури вельми перспективними для розробки на їх основі емітерів елек-



Рис. 5. Платівки аморфного вуглецю, синтезовані з CO₂ на підкладинці зі слабо окисненого кремнію. РЕМ; режим вторинних електронів.⁵

тронних пристроїв, зокрема для прямих перетворювачів сонячної енергії в електричну [1].

висновки

Розроблено методику формування на титанових і залізних підкладинках дифузійних бар'єрів з гідридів і нітридів у вакуумній камері йонно-плазмової установки вуглецевих нанотрубок та аморфного вуглецю для створення функціональних композиційних покриттів.

Створено дифузійні бар'єри з міді на поверхні ВНТ, металевій підкладинці та КЦ для запобігання хемічній взаємодії з карбідоутворювальним металом-матрицею при формуванні композиційних покриттів.

Розроблено методику створення принципово нових радіяторів з великою площею розсіяння для охолодження мікро- та нанорозмірних електронних пристроїв та електронних схем, що вирішує проблему збереження їхніх мікрогабаритів.

Одержані покриття з аморфних графенових частинок на металевих підкладинках і слабо окисненому кремнії є перспективними для розробки прямих перетворювачів сонячної енергії в електричну.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

- 1. А. В. Михайленко, С. Ю. Смык, Ю. А. Куницкий, Поверхность, 18: 50 (2011).
- 2. Нанотехнологии в электронике (Ред. Ю. А. Чаплыгин) (Москва:

Техносфера: 2005).

- В. Є. Панарін, М. Є. Свавільний, А. І. Хомінич, Пристрій для вакуумного синтезу вуглецевих наноструктур (Патент України №98909, МПКВ82В 3/00. Бюлетень №12. Опубл. 25.06.2012).
- 4. В. Е. Панарин, Н. Е. Свавильный, А. И. Хоминич, А. А. Школа, *Інженерія майбутнього* (Київ: 2018), с.79; http://futurolog.com.ua/publish/13.
- 5. В. Є. Панарін, М. Є. Свавільний, А. І. Хомінич, А. А. Школа. *Спосіб* одержання вуглецевих нанотрубок на титановій підкладці (Патент України на винахід №115944. Бюлетень №1. Опубл. 10.01.2018).
- В. Є. Панарін, М. Є. Свавільний, А. І. Хомінич, М. В. Кіндрачук,
 А. О. Корнієнко, Журнал нано- та електронної фізики, 9, №6: 06023-1 (2017).
- А. И. Улитенко, Принципы построения индивидуальных систем охлаждения электронных приборов и устройств. Горячая линия (Москва: Телеком: 2012).

REFERENCES

- 1. A. V. Mikhailenko, S. Yu. Smyk, and Yu. A. Kunitskii, *Poverkhnost'*, 18: 50 (2011) (in Russian).
- 2. *Nanotekhnologii v Ehlektronike* (Ed. Yu. A. Chaplygin) (Moscow: Tekhnosfera: 2005) (in Russian).
- 3. V. Ye. Panarin, M. Ye. Svavil'nyi, and A. I. Khominich, *Pristriy dlya Vakuumnogo Syntezu Vugletsevykh Nanostruktur* [The Equipment for Vacuum Synthesis of Carbon Nanostructures] (Patent Ukrainy No. 98909, MPKV82V 3/00. Byuleten' No. 12. Opubl. 25.06.2012) (in Ukrainian).
- 4. V. E. Panarin, N. E. Svavil'nyi, A. I. Khominich, and A. A. Shkola, *Inzheneriya Maibutnyoho* (Kyiv: 2018), p. 79 (in Russian); http://futurolog.com.ua/publish/13.
- 5. V. Ye. Panarin, M. Ye. Svavil'nyi, A. I. Khominich, and A. A. Shkola, Sposib Oderzhannya Vugletsevykh Nanotrubok na Tytanoviy Pidkladtsi [The Method for Producing Carbon Nanotubes on a Titanium Substrate] (Patent Ukrayiny na Vynakhid No. 115944. Byuleten' No. 1. Opubl. 10.01.2018) (in Ukrainian).
- V. Ye. Panarin, M. Ye. Svavil'nyi, A. I. Khominich, M. V. Kindrachuk, and A. O. Kornienko, *Zhurnal Nano- ta Elektronnoi Fizyky*, 9, No. 6: 06023-1 (2017) (in Ukrainian).
- A. I. Ulitenko, Printsipy Postroeniya Individual'nykh Sistem Okhlazhdeniya Ehlektronnykh Priborov i Ustroistv. Goryachaya Liniya (Moscow: Telekom: 2012) (in Russian).

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

 $^{^{1}}$ Fig. 1. Comparison of the traditional (upper row) and new technologies of CNT synthesis on the surface of structural metals with the creation of a diffusion barrier of nitrides or hydrides (lower row).

² Fig. 2. The structures of a diffusion barrier made of copper sprayed on CNT (*a*—the top view; δ —the side view) and the scheme of their formation (*s*).

³ Fig. 3. Traditional radiators made of massive billets of aluminium (*a*) and comparisons of the dimensions of electronic devices and their radiators (δ). ⁴ Fig. 4. Complex forced-cooling systems with water (*a*) and liquid nitrogen (δ). ⁵ Fig. 5. Plates of amorphous carbon synthesized from CO₂ on substrate of weakly oxidized silicon. SEM; secondary electron mode.
PACS numbers: 81.05.Rm, 81.05.U-, 81.16.-c, 81.40.Wx, 82.45.Yz, 82.47.Cb, 82.47.Uv

Electrochemical Properties of β -Hydroxide Nickel/Carbon Composites

I. M. Budzulyak¹, O. M. Khemii¹, O. V. Morushko¹, D. I. Popovych², Yu. Starchuk¹, and L. S. Yablon¹

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
 57 Shevchenko Str.,
 UA-76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine
 ²Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics, N.A.S. of Ukraine,
 3^b, Naukova Str.,
 UA-79060 Lviv, Ukraine

In this work, conditions and regimes for the formation and modification of β -Ni(OH)₂/C nanocomposites by means of laser irradiation and ultrasound are optimized. In particular, as established, the specific capacity of the condenser-type electrochemical system formed on the base of β -Ni(OH)₂/C nanocomposites exposed to ultrasound is of 554 and 472 F/g at currents of 5 mA and 10 mA, respectively.

У цій роботі оптимізовано умови та режими утворення і модифікації лазерним опроміненням й ультразвуком нанокомпозитів β -Ni(OH)²/C. Зокрема, було встановлено, що питома потужність електрохемічної системи конденсаторного типу, сформованої на основі нанокомпозитів β -Ni(OH)₂/C, що піддаються впливу ультразвуку, становить 554 та 472 Φ/r при струмах у 5 мА та 10 мА відповідно.

В данной работе оптимизированы условия и режимы формирования и модификации лазерным облучением и ультразвуком нанокомпозитов β -Ni(OH)²/C. В частности, было установлено, что удельная ёмкость электрохимической системы конденсаторного типа, сформированной на основе нанокомпозитов β -Ni(OH)₂/C, подвергнутых воздействию ультразвука, составляет 554 и 472 Φ /г при токах 5 мA и 10 мA соответственно.

Key words: nickel hydroxide, carbon, nanocomposites, ultrasound, laser irradiation.

Ключові слова: гідроксид ніклю, вуглець, нанокомпозити, ультразвук, лазерне опромінення.

689

Ключевые слова: гидроксид никеля, углерод, нанокомпозиты, ультразвук, лазерное облучение.

(Received 25 June, 2019)

1. INTRODUCTION

The necessity to provide high specific characteristics for electrical energy storage devices stipulates the study of the possibilities of using certain materials. Nickel hydroxide is among such materials as it has a high theoretical capacity and at the same time its charge/discharge lithium electrode potential is $\cong 3$ V. However, it is high resistor, which prevents it from being used as an electrode material for hybrid supercapacitors and lithium power supplies. The use of conductive additives namely the activated carbon modified by laser irradiation and ultrasound is one of the promising ways of solving this problem. The formation of carbon nanocomposite structures makes it possible to overcome coagulation processes, which is important in the electrodes manufacture.

2. OBJECTS AND METHODS OF INVESTIGATION

The study of modified nickel hydroxide electrochemical behaviour in aqueous electrolytes was carried out in a three-electrode cell. The working electrodes were formed from the investigated materials by mixing them with a conductive additive (acetylene soot) in a proportion of 75:12% and by application of it onto the 0.49 cm² nickel grid. A platinum electrode served as a compliment and a chlorosilver Ag/AgCl one was used as a comparison electrode. 33% aqueous potassium hydroxide (KOH) solution was used as an electrolyte.

The specific hybrid systems energy characteristics were determined by performing potentiodynamic and galvanostatic measurements in a two-electrode electrochemical cell (EC) using the Autolab PGSTAT/FRA-2 spectrometer at a working voltage of 0-1.5 V and by impedance spectroscopy obtained at an open-circuit voltage of 0 V in the frequency range of 10 MHz to 100 kHz.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The distinctive behaviour feature of the studied electrochemical systems is that there are two oxidation-reduction peaks responsible for pseudo-power on the pure $Ni(OH)_2$ voltammogram (at the scanning rate of 1, 5, 10 mV/sec) (Fig. 1, *a*). One of the peaks is anodic (positive current value) at 0.29 V due to the oxidation of $Ni(OH)_2$ to



Fig. 1. Cyclic voltamperegram of β -Ni(OH)₂ (*a*), β -Ni(OH)₂/C_{composite} = 90:10 (*b*).

NiOOH corresponds to the charge while another is cathode-ray (negative current value) at 0.24 V is the discharge [1]. These peaks represent the fast-reversible oxidation-reduction processes taking place at the interface between Ni(OH)₂ on the one side and the electrolyte on the other according to the equation:

$$Ni(OH)_{2} + OH^{-} \leftrightarrow NiOOH + H_{2}O + e^{-}$$
. (1)

The mechanism of the discharge can be conventionally divided into three stages:

1) the recovery of nickel $Ni^{3+} + e^- \rightarrow Ni^{2+}$ ions;

2) proton entrance into the areas of crystal characterized by an increased number of proton vacancies thereby forming two energetically unstable cells in the nickel hydroxide $([Ni^{3+}(OH)_2]^+$ and $[Ni^{2+}OOH]^-)$ crystal grid;

3) the migration of the proton vacancies from Ni^{2+} to Ni^{3+} , which does not require the ion displacement, is energy-efficient and has an immediate effect; this mechanism allows to explain the long-term electrical conductivity sustention at the electrode/electrolyte boundary and in the crystal grid area.

It is possible to write the Randles-Shevchik equation for quasirotation systems, which defines the diffusion coefficient D at 298 K as the slope of the linear part of the peak currents dependences I_p on the square root of the scanning speed [2, 3]:

$$I_n = 2.69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} c^0 s^{1/2}, \qquad (2)$$

where *n* is the number of electrons involved in the reaction; *A*—the surface area; c^0 —the initial concentration of the reagents.

The ion diffusion coefficient calculated according to the equation (2) for β -Ni(OH)₂ is $9.3 \cdot 10^{-10}$ sm²/s, which is sufficiently close to the value $1.7 \cdot 10^{-9}$ sm²/s obtained by the authors of [4] using the method of accelerated impulse discharge. The peak currents' dependences on $s^{1/2}$ is linear (Fig. 1, *a*) that indicates the diffusion kinetics.

The calculated specific capacity at a scanning speed of 1 mV/s of pure β -Ni(OH)₂ is 238 F/g and of the β -Ni(OH)₂/C composite of 90:10 is 292 F/g. It is obvious that the pseudo-power contribution is dominant in the β -Ni(OH)₂/C composite. Carbon provides bigger quantity of oxidation-reduction centres by specific surface area in-



Fig. 2. Voltammograms for β -Ni(OH)₂ and β -Ni(OH)₂/C composite subjected to ultrasonic dispersion (*a*) and laser irradiation (*b*) at the scanning speed of 1 mm/c.



Fig. 3. Galvanostatic charging curve for β -Ni(OH)₂ and β -Ni(OH)₂/C composite subjected to ultrasonic dispersion (\blacksquare , \bigcirc) and laser irradiation (\triangle , \bigtriangledown), at the scanning speed of 5 mA (*a*) or 10 mA (*b*).

Material		Ultrasonic				Laser irradiation				
	Scanning		Current discharge,		Scanning		Current discharge			
	speed, mm/s		mV/s		speed, mm/s		mV/s			
	1	5	10	5	10	1	5	10	5	10
$Ni(OH)_2$	341	113	58	433	353	282	146	85	265	215
Ni(OH) ₂ /C	411	279	140	554	472	326	236	155	328	306

TABLE 1. Specific-capacity values for composites based on β -Ni(OH)₂ [F/g].

creasing and leads to the electrode specific resistance decrease. The value of specific capacity calculated using cyclic voltammograms (Fig. 2) and galvanostatic curves materials (Fig. 3) subjected to ultrasonic dispersion and laser irradiation are presented in Table 1.

As can be seen from Table 1, both ultrasonic dispersion and laser irradiation lead to the improvement of the β -Ni(OH)₂ composite specific characteristics. The subjected to ultrasonic dispersion and laser irradiation (554 and 472 F/g at current of 5 and 10 mA, respectively) Ni(OH)₂/C composite has the highest specific capacity probably due to weak van der Waals bonds between nickel hydroxide layers and the formation of guest positions for ions under the action of ultrasound. Besides, the laser irradiated composite exhibits quite high specific capacity values (328 and 306 F/g at current of 5 and 10 mA, respectively) due to the defect increasing under the action of irradiation. The concentration of free carriers increases with the rise of defect concentration [5].

Figure 4 shows cyclic voltammograms of the studied systems and the $\lg I = f(\lg s)$ dependences (on the inserts to them). According to Eq. (2), if the dependence slope is equal to 1, the system behaves like an ideal EC. If the angle of inclination is 0.5, then there are diffusion processes in the system. The straight-line angle of inclination for the studied composites is 0.47-0.55 (the error of computation of 0.01). It testifies to the presence of diffusion processes, which are intensified due to ultrasound and laser irradiation, and therefore the ion diffusion coefficient increases. It happens due to smaller particle size and a larger specific surface area that provides the better particles contact with an electrolyte solution and promotes the rapid ions translocation, accelerates reaction and reduces the electrode polarization during the charge/discharge processes.

Impedance spectroscopy followed by Nyquist plots modelling was applied to study the electrochemical behaviour of the studied materials (Fig. 5). Selection of the elements allowed to obtain an equivalent electrical circuit (Fig. 6) consisted of connected in series resistance R_0 , link R_1 - CPE_1 , and a constant phase element CPE_2 . The high-frequency area is associated with the process occurring at the



Fig. 4. Voltammograms for β -Ni(OH)₂ and β -Ni(OH)₂/C composite (a) subjected to ultrasonic dispersion (b) and laser irradiation (c). Insert: peak current dependence from $s^{1/2}$ chart.

material/electrolyte boundary. It can be modelled in parallel to the connected element of the constant phase CPE_1 , which corresponds to the double electric layer capacitance and the ion resistance R_1 arising when the charge is transferred through the electrode/electrolyte boundary. The linear Warburg impedance can be observed at lower frequencies simulated by an element CPE_2 connected in series, which is responsible for the diffusion processes of ions' translocation along the intercrystallite nickel hydroxide boundaries and carbon particles.

As can be seen from Fig. 5, a, the β -Ni(OH)₂ modification by ultrasonic dispersion and laser irradiation leads to Nyquist plots semicircle radius decrease in the high-frequency range that relates to the reduction of active material resistance, contacts and electrolyte. It can be explained by the processes occurring at the elec-



Fig. 5. Nyquist plots for: $a-\beta$ -Ni(OH)₂, $b-\beta$ -Ni(OH)₂/C composite with different carbon content, c-laser irradiated β -Ni(OH)₂/C composite, $d-\beta$ -Ni(OH)₂/C composite subjected to ultrasonic dispersion.



Fig. 6. Equivalent electric circuit for modelling Nyquist plots.

trode/electrolyte boundary, which can be simulated with paralleled constant phase element CPE_1 , which is responsible for the double electric layer capacitance and the ion resistance R_1 arising when the charge is transferred through the electrode/electrolyte boundary (Fig. 6).

At lower frequencies, Warburg's curve angle of inclination modelled by an element CPE_2 connected in series, which is responsible for the diffusion processes of ions' translocation along the intercrystallite nickel hydroxide boundaries and carbon particles decreases with modification, which can be explained by the intensive oxidation-reducing processes. The CPE element reflects both an exponential parameters' distribution of the electrochemical reaction connected with the overcoming of an energy barrier at the charge and mass transfer and the impedance behaviour caused by the fractal structure of the investigated electrodes surface. In general, the *CPE* element can be regarded as a manifestation of the properties of fractality in the frequency space.

The semi-circle of the Nyquist plots decreases after carbon addition into the β -Ni(OH)₂ composites owing to lower charge transfer impedance thanks to the composite's higher conductivity. Thus, the activated carbon reduces the distance for ionic intercalation, and the presence of macro/mesopores formed by nanoplates' shift of the subjected to ultrasonic dispersion nickel hydroxide contributes to the improvement of the electrolyte ions diffusion into the porous structure, which also reduces the value of charge transfer impedance.

We carried out a comparative analysis of the specific energy characteristics of hybrid systems. Subjected to ultrasonic dispersion or laser-irradiated β -Ni(OH)₂ and β -Ni(OH)₂/C composites acted as a positive electrode. A negative electrode was formed based on nanoporous carbon. 33% KOH solution served as electrolyte. As established, the peaks observed on the cyclic voltammograms (Fig. 7) in the intervals of 0.2–0.5 V and 1–1.3 V are responsible for oxidation–reduction reactions mechanism.

The plateaus responsible for the course of fast reversible oxidation-reduction reactions or electrochemical adsorption/desorption can be observed on the discharge curves (Fig. 8) at currents of 10 mA and 20 mA [6]. The course of cyclic voltammograms confirms it. When the current increases, the values of the specific capacitance of hybrid capacitors drops sharply (Table 2).



Fig. 7. Cyclic voltammograms of the investigated hybrid systems at scan rate of 10 mV/sec.



Fig. 8. Galvanostatic charge/discharge hybrid systems curves at current of 10 mA (a, b) and 20 mA (c, d).

TABLE 2. Specific capacitive and energy characteristics of the hybrid capacitors, the positive electrode of which is under study.

Cathodic material		$E_{s.max}$, W·h/kg			
	0.01	0.02	0.05	0.1	
β -Ni(OH) ₂	104	60	50	42	36
β -Ni(OH) ₂ , US	257	96	76	33	90
β -Ni(OH) ₂ , L	179	80	46	26	63
β -Ni(OH) ₂ /C	169	75	53	45	51
β -Ni(OH) ₂ /C, US	319	282	213	132	113
β -Ni(OH) ₂ /C, L	221	216	137	76	77

On the one hand, the reason can be carbon material, where the ohmic resistance increases at current growth due to the presence of micropores [7], which limit access to the inner surface of the material. And, on the other hand, it probably can be caused by the irreversibility of oxidation-reduction reactions at high discharge currents.

As can be seen in Table 2 and Fig. 9, the hybrid capacitors one of the electrodes of which is formed based on $[\beta-Ni(OH)_2/C \text{ US}]$ has the highest specific capacity of 319 F/g and specific energy of 113



Fig. 9. Dependence of specific energy from specific capacitance for hybrid systems $[\beta$ -Ni(OH)₂]-[C] (1), $[\beta$ -Ni(OH)₂ US]-[C] (2), $[\beta$ -Ni(OH)₂ L]-[C] (3), $[\beta$ -Ni(OH)₂/C]-[C] (4), $[\beta$ -Ni(OH)₂/C US]-[C] (5), $[\beta$ -Ni(OH)₂/C L]-[C] (6).



Fig. 10. Dependence of Coulomb's efficiency on hybrid capacitors' cycling with modified $Ni(OH)_2/C$ composites.

W·h/kg. The accumulation of the charge in such a system may be due to the reaction of cations with the electroactive material followed by the oxidation-reduction reaction. Solid-state oxidationreduction reaction involves electrochemical charge transfer in combination with H^+ cations intercalation from an electrolyte into the nickel hydroxide laminar structure, where they are held and prevent the phase transition.

Ion intercalation can increase the charge storage in hybrid capacitors without affecting the charge/discharge kinetics.

Hybrid capacitors with subjected to ultrasound and laser irradiation $Ni(OH)_2/C$ composites as cathodic materials are characterized by the highest specific energy characteristics (Table 2, Fig. 9). The cyclic stability was estimated for 500 cycles at current of 50 mA (Fig. 10).

It has been established that the Coulomb's efficiency for hybrid capacitors with $Ni(OH)_2/C$ composites' cathode subjected to laser irradiation reaches 97% after 50 cycles and practically does not change after 500 cycles. However, in hybrid capacitors with $Ni(OH)_2/C$ composites' cathode material subjected to ultrasound the efficiency increases gradually reaching 99% after 100 cycles and does not change after 500 cycles.

4. CONCLUSIONS

Modified by ultrasound and laser irradiation $Ni(OH)_2/C$ composites for the formation of hybrid capacitors are presented for the first time.

It was clarified that the modification by ultrasonic dispersion and laser irradiation leads to the increase in the β -Ni(OH)₂/C nanocomposites' specific capacity (554 and 472 F/g at currents of 5 mA and 10 mA for a subjected to ultrasound composite) due to the resistance reduction of the active material, contacts and electrolyte and is explained by Faraday and capacitive processes. Their impedance model includes capacitance and resistance arising at the time, when the charge is transferred through the electrode/electrolyte boundary and the element responsible for the diffusion processes and ions' translocation along the intercrystallite nickel hydroxide boundaries and carbon particles, which reduces with the modification. It indicates an increase of the oxidation-reduction processes intensity.

A comparative analysis of the specific energy characteristics of hybrid systems has been carried out, and it has been established that the hybrid systems where one of the electrodes is formed based on $[\beta-Ni(OH)_2/C \text{ US}]$ have the highest specific capacity of 319 F/g and specific energy of 113 W·h/kg, respectively.

REFERENCES

- O. M. Hemiy, L. S. Yablon, I. M. Budzulyak, O. V. Morushko, and A. I. Kachmar, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 8, No. 4: 04074-1 (2016).
- X. Y. Cao, J. P. Wie, and Y. J. Luo, Int. J. Hydrogen Energy, 25, No. 7: 643 (2000).
- 3. Y.-M. Wang, D.-D. Zhao, and Y.-Q. Zhao, RSC Advances, 2: 1074 (2012).
- M. D. Koshel' and V. A. Kotok, *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 6: 187 (2007) (in Russian).
- I. M. Budzulyak, R. V. Ilnytsky, O. V. Morushko, B. I. Rachii,
 O. M. Khemii, L. O. Shyyko, and L. S. Yablon, *Journal of Nano*and Electronic Physics, 6, No. 4: 04045-1 (2014) (in Ukrainian).
- 6. S. Min, C. Zhao, G. Chen, and X. Qian, *Electrochim. Acta*, 115: 155 (2014).
- 7. S. L. Revo, M. M. Kuzyshyn, and I. M. Budzulyak, *Physics and Chemistry* of Solid State, 14, No. 1: 173 (2013) (in Ukrainian).

700

© 2019 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 61.68.+n, 64.75.Jk, 64.75.Nx, 65.40.G-, 82.33.Pt, 82.60.Lf

Predicting the Substitution of Rare-Earth Elements with Cerium in the Solid Solutions Based on Nanoscale Ln_2SiO_5 (Ln = Tb-Lu, Y)

E. I. Get'man and S. V. Radio

Vasyl' Stus Donetsk National University, 21, 600-richchia Str., UA-21021 Vinnytsia, Ukraine

Mixing energies (17.2–44.9 kJ/mole), critical temperatures of decomposition (1029–2700 K), and decomposition temperatures for systems of nanoscale REE oxyorthosilicates $\text{Ln}_{1-x}[(\text{SiO}_4)_{0.5}\text{O}_{0.5}]$:Ce_x (Ln = Tb-Lu, Y) for compositions with x = 0.01, 0.02, 0.05, 0.10, and 0.20, which have luminescent properties, are calculated by means of the crystal-chemical method within the regular-solution approximation. A diagram is presented, which allows to determine decomposition temperature with a given equilibrium substitutional limit (x) or substitutional limit with a given temperature as well as to assess areas of stability, instability, and metastability of solid solutions.

Кристалохемічною методою у наближенні реґулярних розчинів розраховано енергії змішання (17,2–44,9 кДж/моль), критичні температури розпаду (1029–2700 К) і температури розпаду для складів $\text{Ln}_{1-x}[(\text{SiO}_4)_{0,5}\text{O}_{0,5}]$:Се_x з x = 0,01, 0,02, 0,05, 0,10 та 0,20 для систем нанорозмірних оксиортосилікатів рідкісноземельних елементів ряду Tb–Lu та Y, які мають люмінесцентні властивості. Представлено діяграму, яка уможливлює графічно визначати температуру розпаду за заданою рівноважною границею заміщення (x) або границю заміщення за заданою температурою розпаду, а також оцінювати області стабільности, нестабільности та метастабільности твердих розчинів оксиортосилікатів рідкісноземельних елементів, заміщених Церієм.

Кристаллохимическим методом в приближении регулярных растворов рассчитаны энергии смешения (17,2–44,9 кДж/моль), критические температуры распада (1029–2700 К) и температуры распада для составов $Ln_{1-x}[(SiO_4)_{0,5}O_{0,5}]$:Се_x с x = 0,01, 0,02, 0,05, 0,10 и 0,20 систем наноразмерных оксиортосиликатов редкоземельных элементов ряда Tb–Lu и Y, обладающих люминесцентными свойствами. Представлена диаграмма, позволяющая графически определять температуру распада по заданному

701

равновесному пределу замещения (x) либо предел замещения по заданной температуре распада, а также оценивать области стабильности, нестабильности и метастабильности твёрдых растворов оксиортосиликатов редкоземельных элементов, замещённых церием.

Key words: solid solution, energy of mixing, isomorphous substitution, oxyorthosilicate of rare-earth elements, cerium.

Ключові слова: твердий розчин, енергія змішання, ізоморфні заміщення, оксиортосилікати рідкісноземельних елементів, Церій.

Ключевые слова: твёрдый раствор, энергия смешения, изоморфные замещения, оксиортосиликаты редкоземельных элементов, церий.

(Received 3 June, 2019)

1. INTRODUCTION

The solid solutions of nanoscale oxyorthosilicates Ln_2SiO_5 (Ln = Tb-Lu, Y) doped with rare-earth elements (REE) are known to be potentially attractive as materials for luminophores, scintillators, lasers, lightemitting diodes and other purposes [1–5]. In particular, solid solution based on lutetium oxyorthosilicate doped with cerium, which composition can be presented as $Lu_{1-x}[(SiO_4)_{0.5}O_{0.5}]$:Ce_x, has better spatial resolution and sharpness of image than famous luminophore Gd_2O_2S :Tb that was used in recent decades in most medical imaging methods [3]. Solid solutions based on other REE oxyorthosilicates might have practically important properties as well. That is the reason they are actively investigated now.

Currently, there is an urgent task to find optimal quantity of dopant (value of x) as luminescence intensity, wavelength and other properties change significantly depending on composition of the solid solution. Information about substitutional limits as well as solid solutions stability at different temperatures is necessary for studying dependence of the properties on solid-solution composition. That gives possibility to avoid decomposition during synthesis, service and storage. But in the literature, there is only information about phase diagrams of systems involving $Ln[(SiO_4)_{0.5}O_{0.5}]$ and their substitutional limits at temperatures higher than 1873 K [6, 7]; at the same time, nanoscale low-temperature modifications of Tb-Lu and Y oxyorthosilicates that crystallize in $P2_1/c$ space group, which were found relatively recently, are stable at temperatures lower than 1173–1373 K [1]. As cerium oxyorthosilicate crystallizes in space group $P2_1/c$ too, formation of solid solutions in $Ln_{1-x}[(SiO_4)_{0.5}O_{0.5}]:Ce_x$ (Ln = Tb-Lu, Y) systems at temperature range of 1173–1373 K can be expected.

As is known, composition influence on luminescent properties of

 Lu_2SiO_5 and Y_2SiO_5 oxyorthosilicates doped with cerium were studied only. System $Lu_{1-x}[(SiO_4)_{0.5}O_{0.5}]:Ce_x$ was studied at composition range from 0.1 to 12 at.% of cerium [8]. It was found that maximum luminescence intensity (12 a.u.) exists at cerium concentration being close to 1%; it is considerably weaker at lower (4 a.u.) and higher concentrations (approximately 3 a.u.). Such a considerable decrease in luminescence at same time with increase of dopant can be caused by luminescence quenching as well as transition from homogeneous form of the solid solution to heterogeneous. Unfortunately, it was only reported that, by X-ray powder diffraction, phase purity of oxyorthosilicate was proved, but the evidence was not presented. Furthermore, medium size of crystallites was $\cong 30$ nm; in this case, X-ray phase analysis would be ineffective. Besides that, in the $Y_{1-x}[(SiO_4)_{0.5}O_{0.5}]$:Ce_x system studied in composition range x = 0.00125 - 0.04, dependence of luminescence radiance intensity on the quantity of dopant is similar to previous system at x = 0.005 [9]. Unfortunately, results of X-rays phase analysis are not presented as well; so, it is impossible to define whether composition range x = 0.00125 - 0.04 is a homogeneous solid solution or it includes two-phase area as well.

Experimental defining of solubility areas in REE oxyorthosilicates in solid phase is a separate task, which needs special equipment, expensive reagents and increase of research time. Besides that, their disadvantages are challenge at achieving equilibrium at both relatively low temperatures because of low diffusion rate and high ones as a result of decomposition of solid solutions at cooling because of high diffusion rate. Implementing calculation approaches, which are deprived of above-mentioned disadvantages, can be beneficial in this case.

So, the purpose of this study is to predict phase stability and substitutional limits in luminescent materials based on the solid solution of nanoscale REE oxyorthosilicates $Ln_{1-x}[(SiO_4)_{0.5}O_{0.5}]$:Ce_x (Ln = Tb-Lu, Y).

2. THEORETICAL APPROACH

The calculation was carried out relying on Urusov's crystal-chemical method [10–12] for pseudo-binary systems $(Ln_{1-x}Ce_x)[(SiO_4)_{0.5}O_{0.5}]$. The Becker equation was used for calculation of substitutional limit (*x*) at given temperature of solid-solution decomposition (T_p) or decomposition temperature at given substitutional limits [13]:

$$-(1-2x)/\ln[x/(1-x)] = RT_p/Q_{mix}$$

where *R* is universal gas constant, $Q_{\rm mix}$ is mixing energy (or interaction parameter). It can be used, if size parameter does not exceed 0.1 [10–12]. In all the above systems, value of size parameter calculated among primitive cell volumes ($\delta = (V^{1/3}_{\rm Ce} - V^{1/3}_{\rm Ln})/V^{1/3}_{\rm Ln}$) is lower than 0.059

(see Table 1); that is why implementation of the Becker equation is justified. Authors [1] described the low-temperature modifications of $Ln[(SiO_4)_{0.5}O_{0.5}]$ and give cell parameters only for compounds of other REE of yttrium subgroup, but not for $Lu[(SiO_4)_{0.5}O_{0.5}]$. Therefore, volume of low-temperature modified primitive cells $Lu[(SiO_4)_{0.5}O_{0.5}]$ was defined in this study with extrapolation of primitive cells of lowtemperature modifications of $Ln[(SiO_4)_{0.5}O_{0.5}]$ by dependence, given in [1], on ionic radius of REE (by R. Shannon). According to Urusov's theory, if system components are isostructural, energy of mixing can be defined as the sum of two contributions due to the difference in size of replaceable structural units (Q_{δ}) and the difference in the degree of ionicity of chemical bond in systems' components Q_{ε} :

 $Q_{\text{mix}} = Q_R + Q_{\varepsilon} = Cmnz_m z_x \delta^2 + 1390mz_m z_x \alpha (\Delta \varepsilon)^2 / (2D).$

In this equation, *C* is a constant that equals 112.6 kJ calculated from $C = 20(2\Delta\chi + 1)$ [12] by degree of difference between cation and anion electronegativities $\Delta\chi$ [14, 15]; *m* is the number of formula units in pseudo-binary approximation at the calculation of 1 mole of substituted structural unit (1 + 0.5 + 0.5 = 2); *n* is coordination number of the substituted structural unit in the pseudo-binary approximation $(n = 7 (6 \text{ SiO}_4^{4^-} \text{ tetrahedra and O}^{2^-})$ in the first cation site, and n = 6 ($3 \text{ SiO}_4^{4^-}$ tetrahedra and O^{2^-}) in the second one, *i.e.*, on average n = 6.5); z_m , z_x are formal charges of the substituted and common structural units in the components $z_m = 3$, $z_x = 4 \cdot 0.5 + 2 \cdot 0.5 = 3$; size parameter is calculated for each system according to volume of primitive cells given in [1, 16]; α is a given Madelung constant that equals 1.9 calculated by Hoppe's formula [17]:

$$(\alpha/n)^2 + \alpha = 1.81$$
,

where n = 6.5 is coordination number in pseudo-binary approximation of structure. Degrees of iconicity in the chemical bond ε were evaluated from the difference in electronegativity (χ) of anions and REE cations given in [15]. The value χ for SiO₄⁴⁻ anion was taken equal to χ for O²⁻ anion, χ (SiO₄⁴⁻) = χ (O²⁻) = 3.7 [15, 19]. *D* is average interatomic distance cation-anion in pseudo-binary approximation, calculated for earlier studied structures of this structural type, Gd[(SiO₄)_{0.5}O_{0.5}]. Distance cation-tetrahedral anion was taken into account as a sum of distances (Gd-O + Si-O) and distances cation-oxygen not bonded with silicon atom (Gd-O) for two positions of gadolinium [16].

For first position, surrounding of cation is 6 tetrahedra and 1 oxygen; the average distance equals $[6 \cdot (2.49 - 1.63) + 2.35]/7 = 3.86$ Å.

For second position, surrounding of cation is 3 tetrahedra and 3 oxygens; average distance equals $[3 \cdot (2.39 + 1.63) + 3 \cdot 2.30)]/6 = 3.15$ Å.

			$Q_{\scriptscriptstyle R}$,		٨٤	<i>T_{cr}</i> , K	T, K [1]		
I.n	V. Å ³	δ		γ.			Synthesis	Phase	
	,,,,	Ŭ	J/mole	λLn	40		of Ln SiO	transition	
							$01 \text{ Im}_2 \text{O} 105$	${ m in}{ m Ln}_2{ m SiO}_5$	
Ce	455.2			1.348					
\mathbf{Tb}	409.2	0.03610	17237	1.410	0.012	1029	1323	1373	
Dy	404.0	0.04058	21780	1.426	0.014	1300	1323	1373	
Ho	397.5	0.04610	28109	1.433	0.016	1678	1273	1348	
\mathbf{Er}	395.6	0.04781	30233	1.438	0.017	1805	1273	1323	
Tm	389.7	0.05312	37322	1.455	0.020	2228	1273	1323	
Yb	387.0	0.05558	40859	1.479	0.025	2439	1223	1273	
Lu	384.0	0.05841	44947	1.431	0.015	2700	1173	1173	
Y	397.4	0.04624	28280	1.340	0.002	1688	1323	1348	

TABLE 1. Calculation of mixing energies and critical decomposition temperatures of $Ln_{1-x}[(SiO_4)_{0.5}O_{0.5}]$:Ce_x solid solutions.

Average distance on two positions of cation equals 3.5 Å. According to recommendation [11], if the difference in degree of chemical ionicity is less than 0.05, the contribution of Q_{ε} in the total energy of mixing can be neglected. Since $\Delta \varepsilon$ is less than 0.025 (Table 1), $Q_{\text{mix}} \approx Q_R$ was taken.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Some input data, calculation results, and final temperatures of synthesis by sol-gel method, temperatures of polymorphic transition according to data [1] are given in Table 1. According to the data, in all the systems, values of the volume parameter do not exceed 0.1 (maximum value is 0.058). Therefore, according to [11], dependence of temperatures of solid-solution decomposition vs. composition of the systems will be practically symmetrical, and decomposition temperatures (T_p) can be calculated by the Becker equation of regular solid solutions.

The calculation of critical temperatures of solid solutions decomposition T_{cr} was carried out by the equation [11] as follows: $T_{cr} = Q_{\text{mix}}/2kN$, where k is Boltzmann constant, N is Avogadro number. According to Table 1, their values naturally increase with the increase of REE number that is caused by increase of differences in volumes of the substituted structural units. For the $Y_{1-x}[(SiO_4)_{0.5}O_{0.5}]$:Ce_x system, the values of mixing energy and critical decomposition temperature practically equal to respective values for the $Ho_{1-x}[(SiO_4)_{0.5}O_{0.5}]$:Ce_x system; the reason is the proximity of ion radiuses Y^{3+} and Ho^{3+} .

Based on the calculated decomposition temperatures of regular solid solutions by Becker equation, we constructed their dependences on the REE numbers (Fig. 1) for substitutional limits x = 0.01 (curve *a*), 0.02 (curve *b*), 0.05 (curve *c*), 0.10 (curve *d*), and 0.20 (curve *e*) for limited solid-solutions series.

These can be used for graphical calculating of REE substitutional limit for cerium at a given temperature, or based on substitutional limit,—for decomposition temperature, accordingly [18, 19]. These tasks are solved more accurately with calculation of each system using Becker equation. Calculated equilibrium substitutional limits for the most often used temperatures for REE oxyorthosilicate systems (REE = Ho-Lu, Y) are given in Table 2. They can be useful for studying dependence of luminescent properties on quantity of cerium for systems with both isostructural components of space group $P2_1/c$ as well as with non-isostructural ones provided that the quantity of dopant does not exceed a few percent.



Fig. 1. Diagram of thermodynamic stability of $\text{Ln}_{1-x}[(\text{SiO}_{4})_{0.5} \text{O}_{0.5}]$:Ce_x solid solutions: x = 0.01 (*a*), 0.02 (*b*), 0.05 (*c*), 0.10 (*d*), 0.20 (*e*), and 0.50 (*f*).

TABLE 2. Calculated substitutional limits of the most used temperatures of synthesis for REE oxyorthosilicates (Ho-Lu, Y) systems.

Tn						Τ, Κ				
LII	973	1073	1173	1273	1373	1473	1573	1673	1773	1873
Ho	0.04	0.06	0.09							
Er	0.03	0.04	0.06	0.09						
Tm	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.07	0.09			
Yb	0.007	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.08		
Lu	0.004	0.007	0.01	0.017	0.02	0.03	0.04	0.05	0.07	0.08
Y	0.04	0.06	0.08							

On the contrary to components of the systems described earlier in the study [18–19], $Ln[(SiO_4)_{0.5}O_{0.5}]$ oxyorthosilicates' solid solutions obtained with sol-gel method [1] or with solution combustion synthesis method [20–21] are subject to polymorphic transition from $P2_1/c$ to C2/c space group. This influences on phase content in the systems. At temperatures of synthesis and exploitation, which are less than polymorphic transition temperature of $Ln[(SiO_4)_{0.5}O_{0.5}]$, both components in systems are isostructural, and calculation results can be used for choice of activators quantity. If temperatures of synthesis and exploitation are higher than temperatures of polymorphic transition in $Ln[(SiO_4)_{0.5}O_{0.5}]$, unlimited miscibility is prohibited, since cerium oxyorthosilicate does not undergo a polymorphic transition to C2/c space group structure, and calculation results without enthalpy of polymorphic transition can be incorrect. At the same time, at small substitutional degrees (usually from fractures of percent to a few percent), polymorphic-transition enthalpy influence on energy of miscibility is negligibly small, and calculation in this case can be reliable.

Figure 1 also allows assessing areas of thermodynamic stability of solid solutions. At $T > T_{cr}$ in the area higher than curve f, unlimited solid solutions, which were synthesized at temperatures smaller than temperatures of polymorphic transition, are thermodynamically stable within the whole range of concentrations, 0 < x < 1. Unlimited solid solutions at $T < T_{cr}$ are thermodynamically unstable and can decompose in phases with limited solubility in the area lower than curve f. In the same manner, limited solid solution series with limit value of x = 0.01, 0.02, 0.05, 0.10, and 0.20 in the areas higher than curves a, b, c, d, and e, correspondingly, are thermodynamically stable, and in the areas lower, they are unstable.

As it was shown [22], spontaneous quenching of solid solutions is possible in $Ln[(SiO_4)_{0.5}O_{0.5}]$ systems at cooling to temperatures lower than temperatures of polymorphic transition (1173-1373 K) (Table 1), i.e. solid solutions might become metastable at lower temperatures. Unlimited solid solution series in $Ln_{1-x}[(SiO_4)_{0.5}O_{0.5}]:Ce_x$ (Ln = Dy-Lu) systems are thermodynamically stable at temperatures higher than the critical one; at lowering temperature in the area between T_{cr} and 1173– 1373 K, they are thermodynamically unstable and can decompose. This occurs, if diffusion rate and time are high enough for appearance and beginning of new phase growth. They become metastable at lower temperatures. Critical temperature of decomposition (1029 K) in $Tb_{1-r}[(SiO_4)_{0.5}O_{0.5}]:Ce_r$ system is lower than temperature of possible spontaneous quenching, unlimited solid solutions are not supposed to decompose at cooling and will be stable at temperatures higher than critical ones and metastable at lower ones. Critical temperature of decomposition (1300 K) in $Dy_{1-x}[(SiO_4)_{0.5}O_{0.5}]:Ce_x$ system differs from temperatures of synthesis and polymorphous transition of its compo-



Fig. 2. Fragment of calculated decomposition-temperatures' dependence for $Lu_{1-x}[(SiO_4)_{0.5}O_{0.5}]$:Ce_x solid solution *vs*. Ce mole fraction, and experimental data for compositions with x = 0.01 at 1273 K [23], and x = 0.02 at 1373 K [24].

nents $Dy_{1-x}[(SiO_4)_{0.5}O_{0.5}]$ at a value lower than calculation error (±100 K [10–12]); that is why conclusion about possibility of decomposition and solid-solution stability in these conditions cannot be made. Critical temperatures of decomposition (1678–2700 K) in systems with REE (Ho–Lu, Y) are substantially higher than temperatures of sol–gel synthesis and polymorphous transitions; that is the reason why unlimited series of solid solutions based on nanoscale modifications cannot exist, and only limited series of solid solutions can.

As far as we know, there is no data in literature on mixing energies and substitutional limits of REE with cerium for solid solutions of nanoscale REE oxyorthosilicates with limited miscibility of components. Of course, this impedes credibility assessing of calculations. Although, there is data on compositions and temperatures of $Lu_{1-x}[(SiO_4)_{0.5}O_{0.5}]:Ce_x$ solid solutions with x = 0.01 at 1273 K [23] and 1373 K [24]. Graphic dependence of calculated decomposition temperatures of $Lu_{1-x}[(SiO_4)_{0.5}O_{0.5}]:Ce_x$ solid solutions vs. mole fraction of Ce (Fig. 2) shows that calculation results do not contradict experimental data, since this solid solution is in predicted area of thermodynamic stability—a bit higher than decomposition curve. Besides that, system (x = 0.01) is close to these calculated temperatures (x = 0.016 and 0.023, accordingly).

4. CONCLUSIONS

Using crystal-chemical method within the approximation of regular

solutions, mixing energies (parameters of interaction) of solid solutions of low-temperature modifications of REE oxyorthosilicates $Ln_{1-x}[(SiO_4)_{0.5}O_{0.5}]:Ce_x$ (Ln = Tb-Lu, Y) doped with cerium were calculated.

It was found out that, with increasing of REE number, the calculated energies of mixing and critical decomposition temperatures of solid solution increase accordingly.

A diagram of thermodynamic stability for $Ln_{1-x}[(SiO_4)_{0.5}O_{0.5}]:Ce_x$ systems was constructed that allows to assess not only stability of solid solutions in a wide range of compositions and temperatures but also to predict substitutional limits with a given temperature of decomposition or temperature of their decomposition with a given substitutional limit.

Unlimited series of solid solutions in $Ln_{1-x}[(SiO_4)_{0.5}O_{0.5}]:Ce_x$ (Ln = Dy-Lu) systems are thermodynamically stable at temperatures higher than the critical one, but become thermodynamically unstable and can decompose at lowering temperature in the area between T_{cr} and 1173–1373 K. For the $Tb_{1-x}[(SiO_4)_{0.5}O_{0.5}]:Ce_x$ systems, critical decomposition temperature (1029 K) is lower than the temperature of possible spontaneous quenching, unlimited solid solution should not decompose at cooling, and they will be stable at temperatures higher than critical ones and metastable at lower temperature.

ACKNOWLEDGEMENTS

The study was carried out within the Fundamental Research Programme funded by the Ministry of Education and Science of Ukraine (Project No. 0119U100025).

REFERENCES

- 1. J. Wang, S. Tian, G. Li, F. Liao, and X. Jing, *Mater. Res. Bull.*, **36**, No. 10: 1855 (2001); https://doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00664-X.
- Y. Liu, C. N. Xu, K. Nonaka, and H. Tateyama, J. Mater. Sci., 36, No. 18: 4361 (2001); https://doi.org/10.1023/A:1017953913334.
- C. Michail, S. David, P. Liaparinos, I. Valais, D. Nikolopoulos, N. Kalivas, A. Toutountzis, D. Cavouras, I. Kandarakis, and G. Panayiotakis, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, 580, No. 1: 558 (2007); https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.05.234.
- C. M. Michail, G. P. Fountos, S. L. David, I. G. Valais, A. E. Toutountzis, N. E. Kalyvas, I. S. Kandarakis, and G. S. Panayiotakis, *Meas. Sci. Technol.*, 20, No. 10: 104008 (2009); https://doi.org/10.1088/0957-0233/20/10/104008.
- 5. E. Bescher, S. R. Robson, J. D. Mackenzie, B. Patt, J. Iwanczyk, and E. J. Hoffman, J. Sol-Gel Sci. Techn., 19, Nos. 1-3: 325 (2000);

https://doi.org/10.1023/A:1008785616233.

- V. P. Barzakovsky, A. I. Boykova, N. N. Kurtseva, V. V. Lapin, and N. A. Toropov, *Diagrammy Sostoyaniya Silikatnykh Sistem: Spravochnik. Vypusk Tretiy. Troynyye Silikatnyye Sistemy* [State Diagrams of Silicate Systems: Handbook. Issue 3. Ternary Silicate Systems] (Leningrad: Nauka: 1972) (in Russian).
- G. B. Loutts, A. I. Zagumennyi, S. V. Lavrishchev, Yu. Zavartsev, and P. A. Studenikin, J. Cryst. Growth, 174, Nos. 1-4: 331 (1997); https://doi.org/10.1016/S0022-0248(96)01171-2.
- 8. M. W. Blair, L. G. Jacobsohn, B. L. Bennett, R. E. Muenchausen, S. C. Sitarz, J. F. Smith, D. Wayne Cooke, P. A. Crozier, and R. Wang, *Symposium HH—Nanophase and Nanocomposite Materials V*, **1056**: 1056-HH07-06 (2007); https://doi.org/10.1557/PROC-1056-HH07-06.
- J. Wang, S. Tian, G. Li, F. Liao, and X. Jing, J. Electrochem. Soc., 148, No. 6: H61 (2001); DOI: 10.1149/1.1369376.
- 10. V. S. Urusov, Fortschr. Mineral., 52: 141 (1975).
- 11. V. S. Urusov, *Teoriya Izomorfnoi Smesimosti* [The Theory of Isomorphous Miscibility] (Moscow: Nauka: 1977) (in Russian).
- 12. V. S. Urusov, V. L. Tauson, and V. V. Akimov, *Geokhimiya Tverdogo Tela* [Geochemistry of Solid State] (Moscow: GEOS: 1997) (in Russian).
- 13. R. Becker, Z. Metallkd., 29: 245 (1937).
- 14. K. Li and D. Xue, *J. Phys. Chem. A*, **110**, No. 39: 11332 (2006); https://doi.org/10.1021/jp062886k.
- 15. S. S. Batsanov, *Russ. Chem. Rev.*, **37**, No. 5: 332 (1968); https://doi.org/10.1070/RC1968v037n05ABEH001639.
- 16. J. Felsche, Rare Earths. Structure and Bonding. Vol. 13. The Crystal Chemistry of the Rare-Earth Silicates (Berlin-Heidelberg: Springer: 1973); https://doi.org/10.1007/3-540-06125-8_3.
- 17. R. Hoppe, Adv. Fluor. Chem., 6: 387 (1970).
- 18. E. I. Get'man and S. V. Radio, *Inorg. Mater.*, **53**, No. 7: 718 (2017); https://doi.org/10.1134/S0020168517070044.
- E. I. Get'man, S. V. Radio, L. B. Ignatova, and L. I. Ardanova, Russ. J. Inorg. Chem., 64, No. 1: 118 (2019); https://doi.org/10.1134/S0036023619010091.
- E. G. Yukihara, L. G. Jacobsohn, M. W. Blair, B. L. Bennett, S. C. Tornga, and R. E. Muenchausen, *J. Lumin.*, **130**, No. 12: 2309 (2010); https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.07.010.
- R. E. Muenchausen, E. A. McKigney, L. G. Jacobsohn, M. W. Blair,
 B. L. Bennett, and D. Wayne Cooke, *IEEE Trans. Nuclear Sci.*, 55, No. 3: 1532 (2008); https://ieeexplore.ieee.org/document/4545173.
- 22. E. I. Get'man, S. V. Radio, and L. I. Ardanova, Determining Phase Stability of Luminescent Materials Based on Solid Solutions of Oxyorthosilicates $(Lu_1 \ _x Ln_x)[(SiO_4)_{0.5}O_{0.5}]$, where $Ln \ La-Yb$ (in press).
- L. Fan, M. Jiang, D. Lin, D. Zhou, Y. Shi, Y. Wu, H. Yao, F. Xu, J. Xie, F. Lei, L. Zhang, and J. Zhang, *J. Alloy. Compd.*, **720**: 161 (2017); https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.248.
- J. Xie, F. Zhang, S. Shen, D. Lin, L. Fan, L. Zhang, F. Lei, Y. Shi, and P. Liu, Proc. SPIE 9796. Selected Papers of the Photoelectronic Technology Committee Conferences held November 2015 (Various, China) (26 January 2016), p. 97960T; https://doi.org/10.1117/12.2228576.

PACS numbers: 61.05.cf, 61.05.cp, 61.72.Mm, 68.55. J-, 81.07.Wx, 81.15.Cd

Synthesis and Structure of Y₂O₃:Eu Thin Films

O. M. Bordun¹, I. O. Bordun¹, I. M. Kofliuk¹, I. Yo. Kukharskyy¹, I. I. Medvid¹, O. Ya. Mylyo¹, and D. S. Leonov²

¹Ivan Franko National University of Lviv, 50, Drahomanov Str., UA-79005 Lviv, Ukraine ²Technical Centre, N.A.S. of Ukraine, 13, Pokrovska Str., UA-04070 Kyiv, Ukraine

The Y_2O_3 :Eu thin films were obtained by radio frequency (RF) ion-plasma sputtering in different atmospheres. The phase composition of the obtained films was investigated based on x-ray phase analysis and various causes of diffraction stripes expansion were considered. It is shown that an increase in the O_2 sputtering atmosphere of Ar leads to a decrease in the size of the nanocrystallites forming the Y_2O_3 :Eu film from 5.9 to 5.0 nm and a decrease in the structural perfection of the films and an increase in their mechanical stresses.

Методом високочастотного (ВЧ) йонно-плазмового розпорошення в різних атмосферах одержано тонкі плівки Y_2O_3 :Еu. На основі рентґенофазової аналізи досліджено фазовий склад одержаних плівок і розглянуто різні причини розширення дифракційних смуг. Показано, що збільшення у розпорошувальній атмосфері Ar вмісту O_2 приводить до зменшення розмірів нанокристалітів, які формують плівку Y_2O_3 :Еu, від 5,9 до 5,0 нм і зменшення структурної досконалости плівок та збільшення в них механічних напружень.

Методом высокочастотного (ВЧ) ионно-плазменного распыления в различных атмосферах получены тонкие плёнки Y_2O_3 :Еu. На основе рентгенофазового анализа исследован фазовый состав полученных плёнок и рассмотрены различные причины уширения дифракционных полос. Показано, что увеличение в распылительной атмосфере Ar содержания O_2 приводит к уменьшению размеров нанокристаллитов, формирующих плёнку Y_2O_3 :Eu, от 5,9 до 5,0 нм, уменьшению структурного совершенства плёнок и увеличению в них механических напряжений.

Key words: yttrium oxide, thin films, nanocrystallite.

711

Ключові слова: оксид ітрію, тонкі плівки, нанокристаліти.

Ключевые слова: оксид иттрия, тонкие плёнки, нанокристаллиты.

(Received 27 November, 2019)

1. INTRODUCTION

Among the materials for optoelectronics, luminescent materials used in the creation of displays, scintillators, devices for recording and visualization of information occupy a special place. The cubic yttrium oxide is one widespread the crystalline matrix of phosphors, which activated by rare earth ions [1-3]. Among them, the most investigated phosphor of micron dispersion is the Y₂O₃:Eu phosphor with red colour of emission. The results of the study of this material can be used as basic information to analyse the characteristics and mechanism of luminescence in the study of the effect of dimensional effects on the radiation efficiency of submicron phosphors [4]. In recent years, studies on Y_2O_3 nanoparticles activated by rare earth metals have been actively pursued in this area [5, 6]. Such systems have unique spectroscopic properties, such as anti-Stokes luminescence, quantum firing and prolonged afterglow, due to the presence of rare earth metals [7]. The combination of small sizes of crystalline particles and the presence of alloying impurities-luminescent centres-of rare earth metal ions ensures the high efficiency and stability of the luminescence of such materials, which contributes to the expansion of potential applications. This led to structural studies of thin Y_2O_3 : Eu films obtained by radio frequency (RF) ion-plasma sputtering, depending on the composition of the sputtering atmosphere. This method is optimal for the production of homogeneous semiconductor and dielectric films.

2. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

 Y_2O_3 :Eu thin films 0.2–1.0 µm thick obtained by RF ion-plasma sputtering on fused quartz υ -SiO₂ substrates. RF sputtering was carried out in an atmosphere of argon, oxygen or a mixture of these gases in the system using the magnetic field of external solenoids for compression and additional ionization of the plasma column. As the raw material were used Y_2O_3 grade μ TO- μ and Eu_2O_3 with grade 'oc.4'. The activator concentration was 1 ml.%.

The method of x-ray diffraction analysis (Shimadzu XDR-600) for the structure and phase composition of the obtained films was investigated. X-ray diffraction studies have shown the presence of a polycrystalline structure with a predominant orientation in the

712

plane (222). However, in the Y_2O_3 :Eu films obtained in an argon atmosphere, the reflex from the plane (440) has a somewhat higher intensity. All diffraction peaks are identified according to the selection rules and belong to the space group $T_h^7 = Ia^3$, which indicates the cubic structure of the films obtained.

3. RESULTS AND DISCUSSION

X-ray phase analysis is one of the most reliable ways of determining the composition and structure of a test substance. Figure 1 shows that x-ray diffraction patterns of thin films of Y₂O₃:Eu obtained by RF ion-plasma sputtering in different atmospheres. A detailed examination of the diffraction patterns of Y₂O₃:Eu films deposited on a non-heated substrate (without additional annealing in air) shows that they contain a relatively wide band in the region $2\Theta \approx 28-31^{\circ}$, which is caused by the reflection from the plane (222) in Y_2O_3 cubic modification. For the ordered structure of Y_2O_3 , the value of maximum is $2\Theta \approx 29.18^{\circ}$. At the same time, we found that with an increase in the oxygen content in the composition of the sputtering atmosphere (Fig. 1, curves 1-5), the reflection maximum is shifted towards larger values of the 2Θ angle and its asymmetry increases. The reason for this shift may be a partial decrease in the interplanar spacing in Y_2O_3 : Eu. Using RF sputtering, the structure of the obtained films depends on such factors as the substrate temperature, the energy and composition of the bombarding ions, and the



Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Y_2O_3 :Eu thin films obtained by RF sputtering (without annealing), deposited in an atmospheres of 100% Ar (1), 75% Ar + 25% O₂ (2), 50% Ar + 50% O₂ (3) 25% Ar + 75% O₂ (4), 100% O₂ (5).

composition of the sputtering target. In the presence of oxygen in the sputtering atmosphere, determining for the formation of films is the creation of defects, which include excess oxygen, because of the interaction of oxygen that contained in the plasma with the created of Y_2O_3 :Eu film. In particular, our studies have shown that under the same conditions of sputtering of the target, the temperature of the Y_2O_3 :Eu films are approximately 1.5 times higher at sputtering in an oxygen atmosphere than at sputtering in an argon atmosphere. Most likely, the observed increase in temperature is caused by an increase in the intensity of the bombardment by O ions of the created film [8].

Another reason the high sensitivity of the structure of Y₂O₃:Eu films to the content of oxygen in the sputtering atmosphere can be a change in the properties of the target itself at reactive deposition. As shown in [9], the material of target is sputtered as a result of direct impulse transfer from the ion that is bumping and the obtaining energy by a surface atom, and also due to the process of energy release in the surface zone of the target, when elastic collisions of internal atoms are sufficient to knock out surface particles [10]. Most experimental studies, especially when sputtering dielectrics and refractory materials, vindicate on the benefit of the mechanism of the first type. However, in the reactive environment, the second mechanism can also have a significant influence on the process of sputter [11]. At the increase of the partial pressure of oxygen in the sputtering atmosphere, the darkening of the surface of the yttrium oxide target was observed. This indicates a change in the composition and structure of the target surface due to the release of energy in the surface zone of the target because of the occurrence of physic-chemical processes involving oxygen.

As known, the width of the diffraction bands depends on the presence in the sample of defects, mechanical stresses and on the size of the regions of coherent scattering (the size of the nanocrystallites). Thus, the data on the widths of diffraction bands on diffraction patterns can be used to determine the size of the particles forming the sample and the mechanical stresses in them [12]. According to Debye and Scherrer, the relationship between bandwidth and crystallite size d (nm) is given by the equation

$$d = 0.94\lambda/\beta\cos\theta, \qquad (1)$$

where λ is the wavelength equal to 0.15418 nm (Cu K_{α} -radiation), β is the width of the band at half height, θ is diffraction angle.

The second reason for the expansion of the bands on the diffraction patterns may be the defects and imperfections in the structure of the crystallites, which cause the stresses in the crystals. Expanding of bands associated with stresses described by the relation

$$\varepsilon = \beta / 4 t g \theta , \qquad (2)$$

where ε is the average value of the crystal-lattice stresses.

In the second case, for the characteristic bands on the diffraction pattern, the ratios $\beta/(4tg\theta)$ will be close in magnitude. If, however, the band expansion is due to the presence of very small particles in the sample, then the values of $\beta \cos\theta$ will be close for the characteristic bands. Table shows the results of calculations of the crystallite sizes *d* and the average values of the crystal-lattice stresses ε in Y₂O₃:Eu films, depending on the composition of the RF sputtering atmosphere, performed for the main characteristic band—29.2° from the plane (222).

A graphical representation of the obtained results is shown in



Fig. 2. The dependence of the nanocrystallite sizes (1) and the average stresses of the crystal lattice (2) in Y_2O_3 :Eu thin films on the O_2 content in the sputtering atmosphere Ar.

TABLE. Analysis of diffraction band extensions from the plane (222) in thin films Y_2O_3 :Eu, depending on the composition of the atmosphere of the RF-sputtering.

Sputtering atmosphere	Angle 2 θ , degree	β	d, nm	3
100% Ar	29.2	0.0279	5.9	0.0125
$75\% \ Ar + 25\% \ O_2$	29.2	0.0314	5.3	0.0140
$50\%~Ar+50\%~O_2$	29.3	0.0332	5.0	0.0148
$25\%~Ar+75\%~O_2$	29.4	0.0332	5.0	0.0147
$100\% O_2$	29.6	0.0332	5.0	0.0146

Fig. 2. The analysis of the results in Table and Fig. 2 indicates that for films deposited in a sputtering atmosphere containing 50% or more O_2 , defects in nanocrystallites that cause mechanical stresses are the main reason for the expansion of diffraction bands. This indicates that the addition of O_2 to the sputtering atmosphere reduces the structural perfection of Y_2O_3 :Eu thin films and results in a reduction in the size of nanocrystallites forming a film from 5.9 to 5.0 nm, respectively.

4. CONCLUSIONS

Based on x-ray analysis data, it is established that Y_2O_3 :Eu films obtained by the RF sputtering are formed in cubic modification of Y_2O_3 , and the composition and type of formed modification are independent of the content in the sputtering atmosphere of Ar and O_2 gases. Analysis of the diffraction band expansion based on the estimation of the magnitude of the crystal lattice stresses and the size of the coherent-scattering regions showed that the increase O_2 in the sputtering atmosphere of the Ar results in a decrease in the size of the nanocrystallites forming the film Y_2O_3 :Eu from 5.9 to 5.0 nm and a decrease in the structural thickness and increase their mechanical stresses.

REFERENCES

- 1. V. H. Mudavakkat, V. V. Atuchin, V. N. Kruchinin, A. Kayani, and C. V. Ramana, *Opt. Materials*, **34**, No. 5: 893 (2012).
- 2. H. J. Lee, K. P. Kim, G. Y. Hong, and J. S. Yoo, J. Luminescence, 130: 941 (2010).
- 3. O. M. Bordun and I. M. Bordun, *Optika i Spektroskopiya*, **88**, No. 5: 775 (1997) (in Russian).
- 4. T. A. Pomelova, V. V. Bakovets, I. V. Korol'kov, O. V. Antonova, and I. P. Dolgovesova, *Fiz. Tverd. Tela*, **56**, No. 12: 2410 (2014) (in Russian).
- 5. C. Shanga, X. Shang, Y. Qu, and M. Li, *Chem. Phys. Lett.*, **501**, Nos. 4–6: 480 (2011).
- 6. P. Packiyaraj and P. Thangadurai, J. Luminescence, 145: 997 (2014).
- 7. Hai Guo and Yan Min Qia, Opt. Materials, **31**, No. 3: 583 (2009).
- 8. H. Kajikawa, Y. Fukumoto, S. Hayashi, K. Shibutani, R. Ogawa, and Y. Kawate, *IEEE Transaction on Magnetics*, **27**, No. 2: 1422 (1991).
- 9. G. Betz and G. K. Wehner, *Raspylenie Tverdykh Tel Ionnoy Bombardirovkoy* [Sputtering of Solids by Ion Bombardment] (Ed. R. Behrisch) (Moscow: Mir: 1986), iss. II, p. 24 (Russian translation).
- 10. K. Meyer, I. K. Schuller, and C. M. Faiko, J. Appl. Phys., 52, No. 9: 5803 (1981).
- 11. H. Mase, T. Tanabe, and G. Miyamoto, J. Appl. Phys., 50, No. 5: 3684 (1979).
- 12. V. D. Andreeva, V. E. Novikov, I. K. Boricheva, and A. B. Speshilova, *Spetsial'nyye Metody Rentgenografii i Ehlektronno-Mikroskopicheskogo Issledovaniya Materialov* (Saint-Petersburg: Izd-vo Politekh. Un-ta: 2008).

© 2019 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 78.55.Et, 78.66.Hf, 78.66.Jg, 78.67.Bf, 81.05.Dz

The Effect of the Doping Levels on Urbach Energy of the Zinc Oxide Thin Films

Yacine Aoun and Said Benramache

Material Sciences Department, Faculty of Sciences, University of Biskra, 07000 Biskra, Algeria

Within the proposed model, the calculated Urbach energy of the undoped and Bi-, Sn- and Fe-doped ZnO thin films is studied as a function of doping levels. The Bi-, Sn- and Fe-doped ZnO films were deposited by spray depositions at various conditions such as ZnO-based solution molarity and doping levels. The measurements by means of this proposed model are found to be in a qualitative agreement with the experimental data with high correlation coefficients of 0.92-0.98. The Urbach-energy calculations for doped films are improved to maximum enhancement corresponding to minimum error, which is found for the Sn- and Fe-doped ZnO films to be 5.5 and 5.1%, respectively.

У рамках запропонованого моделю, розраховану енергію Урбаха нелеґованих і леґованих Бісмутом, Станумом і Ферумом тонких плівок ZnO вивчено як функцію рівнів леґування. Леґовані Бісмутом, Станумом і Ферумом плівки ZnO були нанесені осадженнями матеріялу, що розпорошується, за різних умов типу молярности розчину на основі ZnO та рівнів леґування. Міряння за допомогою цього запропонованого моделю, як виявляється, перебувають у якісній згоді з експериментальними даними з високими коефіцієнтами кореляції у 0,92–0,98. Обчислення енергії Урбаха для леґованих плівок поліпшено аж до максимального підвищення, що відповідає мінімальній помилці, яку знайдено для плівок ZnO, леґованих Станумом і Ферумом, рівною 5,5 і 5,1% відповідно.

В этой работе, в рамках предложенной модели, рассчитанная энергия Урбаха нелегированных и легированных висмутом, оловом и железом тонких плёнок ZnO изучена как функция уровней легирования. Легированные висмутом, оловом и железом плёнки ZnO были нанесены осаждениями распыляемого материала в различных условиях типа молярности раствора на основе ZnO и уровней легирования. Измерения посредством этой предложенной модели, как обнаруживается, находятся в качественном согласии с экспериментальными данными с высокими коэффициентами

717

корреляции 0,92–0,98. Вычисления энергий Урбаха для легированных плёнок улучшены вплоть до максимального повышения, соответствующего минимальной ошибке, которая найдена для плёнок ZnO, легированных оловом и железом, равной 5,5 и 5,1% соответственно.

Key words: ZnO, thin film, semiconductor doping, correlation.

Ключові слова: ZnO, тонка плівка, леґування напівпровідника, кореляція.

Ключевые слова: ZnO, тонкая плёнка, легирование полупроводника, корреляция.

(Received 14 August, 2019)

1. INTRODUCTION

In past years, the investigation of new materials for photovoltaic applications was depended and related to the experimental and modelling parameters of any properties. However, zinc oxide is one of the most important semiconductor materials for its semiconducting characteristics. It is an inorganic compound with the formula ZnO, which has a wurtzite structure. This is a hexagonal crystal structure; ZnO is available as large bulk single crystals [1–4]. Transparent conducting oxides (TCO) (such as ZnO) based glasses have gained much interest in science and technology; they are a unique class of materials based on metal oxides that exhibits both optical transparency, low resistivity, and good optical-gap energy due to their interesting applications such as transparent conductive, ferromagnetism, semiconductors, piezoelectric and solar cells [1-3]. However, in the past years, ZnO was used as primary films for a gas sensing due to their high optical transmission and high electrical conductivity. So far, ZnO as a thin film can be used with verity of investigated application for optoelectronic, piezoelectric, and photovoltaic applications such as sensors [4], thermoelectric devices [5], catalysis [6], fuel-cell electrodes [7], dye-sensitized solar cells (DSSCs) [8], and electrochromic material for displays [9].

ZnO is one of the most important binary II–VI semiconductor groups. The native doping of the semiconductor due to O vacancies or Zn interstitials is of *n*-type. ZnO has a wide-band gap of 3.37 eV at room temperature and a large exciton binding energy (60 meV) [9, 10].

ZnO thin films can be produced by some techniques such as reactive evaporation, thermal annealing, molecular beam epitaxy, magnetron sputtered technique, low-temperature solution method, potentiostatic electrodeposition, sol-gel technique, pulsed laser deposition, chemical vapour deposition, electrochemical deposition, and spray pyrolysis

THE EFFECT OF THE DOPING LEVELS ON URBACH ENERGY OF THE ZnO FILMS 719

[11–18], which have been reported to prepare thin films of ZnO.

The main object of this work is to present a new-proposal model to calculate the Urbach energy of Bi-, Sn- and Fe-doped ZnO thin films; these estimations were studied by varying the precursor molarities and doping level of doped films.

2. MATERIALS AND METHODS

In this work, we have investigated a correlation to be used for study the relation between the Urbach energy and the preparing conditions of ZnO thin films, which were studied, the influence of evolution of the precursor molarity, doping level and the band-gap energy on Urbach energy. The optical properties of ZnO such as band-gap energy and the Urbach energy of undoped and doped films were taken from the literature [19-34] (Tables 1 to 4) to study the

TABLE 1. Experimental data [29]. Undoped ZnO thin films with $a \approx 3.28711$ and $b \approx 0.0184683$.

Ref.	$ \begin{array}{l} \text{Molarity } M, \\ \text{mole·} l^{-1} \end{array} \end{array}$	Temperature T , $^{\circ \mathrm{C}}$	Optical gap $E_{g(e)},$ eV	Urbach energy $E_{u(e)},$ eV	Urbach energy, $E_{u(c)},$	Relative error e, %
[19]	0.05	350	3.08	0.9221	0.938	1.72
[19]	0.075	350	3.22	0.3186	0.281	11.80
[19]	0.1	350	3.37	0.085	0.069	18.82
[19]	0.125	350	3.15	0.1757	0.201	14.39
[20]	0.1	350	3.10	0.2734	0.279	2.05
[21]	0.1	350	3.267	0.108	0.108	0
[22]	0.02	350	3.19	0.08	0.071	11.25
[23]	0.1	350	3.25	0.064	0.074	15.62
[24]	0.1	350	3.304	0.1139	0.101	11.32
[25]	0.1	350	3.317	0.0983	0.097	1.32
[26]	0.1	350	3.27	0.17	0.165	2.94
[27]	0.1	350	3.25	0.209	0.203	2.87
[28]	0.1	350	3.23	0.490	0.444	9.39

Note: $E_{g(e)}$ —experimental optical-gap energy; $E_{u(e)}$ —experimental Urbach energy; $E_{u(e)}$ —correlate Urbach energy.

Doping level [X]/[Zn],	Temperature T , °C	Optical gap $E_{ m g(e)},$ eV	Urbach energy $E_{u(e)}$, eV	Urbach energy $E_{u(c)}$, eV	Relative error, %	Ref.
0	350	3.19	0.08	0.071	11.25	
1	350	3.195	0.011	0.035	—	
2	350	3.21	0.08	0.081	1.25	1991
3	350	3.21	0.095	0.102	7.37	[22]
4	350	3.225	0.52	0.487	6.34	
5	350	3.239	0.53	0.498	6.04	
0	450	3.250	0.2527	0.281	11.19	
1	450	3.240	0.4159	0.454	9.16	5001
3	450	3.200	0.4573	0.465	1.68	[30]
5	450	3.120	0.4954	0.462	6.74	

TABLE 2. Experimental data and the Urbach energy correlate for Bi-doped ZnO thin films with 0.02 mole·l⁻¹, $A \approx -1.37139$ and $B \approx -39.00365$.

effect of precursor molarity, doping level and substrate temperature on physical properties of undoped and doped ZnO thin films with Bi, Sn and Fe. The thin films were deposited on glass substrates by chemical spray ultrasonic and pyrolysis techniques. The proposal model to calculate the Urbach energy of Bi-, Sn-, and Fe-doped ZnO thin films was based on estimation for the undoped films that is found in nonlinear format as expressed in Ref. [29].

2.1. The Urbach Energy Evaluated

The Urbach energy for ZnO thin films was calculated by Eq. (1) [29]:

$$E_{u} = \exp\left(\ln M + \frac{1}{b}\ln \frac{a}{E_{g}}\right) \pm \Delta E_{u}, \text{ if } X_{0} = 0, \qquad (1)$$

where E_u —Urbach energy [meV]; a, b—empirical constants for undoped film; M—concentration molarity (mole/l); ΔE_u is the resulting error for Urbach energy; E_g is the optical-band gap, and X_0 is the doping concentration.

In this work, the estimate of the Urbach energy for doped ZnO thin films was investigated by the following Eq. (2):

$$E_{u} = \exp\left(\ln M + \frac{1}{b\left(1 + BX_{0}\right)}\ln \frac{a\left(1 + AX_{0}\right)}{E_{g}}\right) \pm \Delta E_{u}, \text{ if } X_{0} > 0, \quad (2)$$

where A, B—empirical constants for doped film; E_g —optical-gap energy [eV]; X_0 —concentration of doping [%]. The resulting errors for Urbach energy (ΔE_u) can be measured

The resulting errors for Urbach energy (ΔE_u) can be measured from Eqs. (1), (2) by the following relationships as expressed in Eqs. (3), (4) [35]:

$$\ln E_g - \ln \left(a \left(1 + A X_0 \right) \right) = \left(b \left(1 + B X_0 \right) \right) \left[\ln M - \ln E_g \right], \qquad (3)$$

$$\left(b\left(1+BX_{0}\right)\right)\left(\frac{dE_{u}}{E_{u}}-\frac{dM}{M}\right)+d\left(b\left(1+BX_{0}\right)\right)\left(\ln E_{u}-\ln M\right)=$$

$$= \frac{d\left(a\left(1+AX_{0}\right)\right)}{\left(a\left(1+AX_{0}\right)\right)}-\frac{dE_{g}}{E_{g}}.$$

$$(4)$$

The difference found about the doping concentration of doped thin films was limited, so we have $d(a(1 + AX_0)) = 0$ and $d(b(1 + BX_0)) = 0$.

Equation (4) can be written in the following form of Eqs. (5), (6):

$$\left(b\left(1+BX_{0}\right)\right)\frac{\Delta E_{u}}{E_{u}}=\frac{\Delta E_{g}}{E_{g}},$$
(5)

$$\Delta E_{u} = \frac{1}{\left(b\left(1 + BX_{0}\right)\right)} \frac{\Delta E_{g}}{E_{g}} E_{u} .$$
(6)

2.2. The Relative Error Measurement

The relative error value was measured between the experimental data and correlate values by the following Eq. (7):

$$\varepsilon = \left| \left(E_{u \ exp} - E_{u \ corr} \right) / E_{g \ exp} \right| \cdot 100 \,. \tag{7}$$

The correlation coefficient R depends on both relative errors and doping *via* Eq. (8):

$$R = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i}{N} \,. \tag{8}$$

Doping level $[X]/[Zn]$, %	Temperature T , °C	Optical gap $E_{g(e)},$ eV	Urbach energy $E_{u(e)}$, eV	Urbach energy $E_{u(c)},$ eV	Relative error, %	Ref.
0	450	3.37	0.055	0.052	5.00	
1	450	3.26	0.054	0.053	1.85	[01]
3	450	3.25	0.058	0.058	0.83	[31]
5	450	3.18	0.058	0.089	1.02	
0	400	3.125	0.301	0.411	_	
1	400	3.03	0.675	0.655	2.90	[29]
	400	2.985	1.143	1.161	1.56	႞ၑႄႍ႞
2	400	2.88	1.352	1.427	5.53	

TABLE 3. Experimental data and the Urbach energy correlate for Sn-doped ZnO thin films with 0.2 mole·l⁻¹, $A \approx -1.91294$ and $B \approx 33.62015$.

TABLE 4. Experimental data and the Urbach energy correlate for Fe-doped ZnO thin films with $A \approx -13.92950$ and $B \approx -941.53779$.

Molarity	Doping level [X]/[Zn], %	Temperature T , °C	Optical gap $E_{g(e)},$ eV	Urbach energy $E_{u(e)},$ eV	Urbach energy $E_{u(c)},$ eV	Relative error, $\%$	Ref.
0.0	0	300	3.29	0.073	0.074	1.37	[00]
0.2 mole·l ¹	1	300	2.67	0.130	0.131	3.67	[33]
	2	300	2.75	0.130	0.129	5.14	
0.01 moles^{-1}	0	410	3.255	0.081	0.085	4.93	
		410	3.115	0.164	0.165	0.61	[2/]
0.01 110101	1.5	410	3.135	0.197	0.196	0.51	[04]
	2	410	3.105	0.219	0.215	1.82	

Table 1 presents the summary results of experimental data, which were obtained from published papers and the correlated Urbach energy and relative error for undoped ZnO thin films [19].

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the variation of experimental and correlate Urbach energy for undoped ZnO thin films.

The correlate values were scaled parameter values according to Eq. (1), as represented in Table 1, which were estimated as a function of solution molarity and optical energy. As can be seen, all estimated values are proportional to the experimental data. Thus, the calculations by the proposed equations are in qualitative agreement with the experimental data, so it is found that the correlation coefficient is of about 0.92, *i.e.* the maximum agreement of the estimation was found to be minimum error.

Table 2 presents the summary results of experimental data and the Urbach energy correlate for Bi-doped ZnO thin films, which are calculated from Eq. (2).

Table 3 presents the summary results of experimental data and the Urbach energy correlate for Sn-doped ZnO thin films, which are calculated from Eq. (2).

Table 4 presents the summary results of experimental data and the Urbach energy correlate for Fe-doped ZnO thin films, which are calculated from Eq. (2).

As shown in Fig. 2, the doping evolution of Bi-, Sn-, and Fedoped ZnO thin films influence on the estimation of Urbach energy with doping levels and their optical-gap energy; here, the investiga-



Fig. 1. The variation of Urbach energy experimental.



Fig. 2. The variation of Urbach energy experimental and correlate of Bi-, Sn-, and Fe-doped ZnO thin films.

tions were carried out on the basis of Eq. (2).

As can be seen in Fig. 2 with comparing with undoped films, the estimation of Urbach energy in the Bi-, Sn-, and Fe-doped films have a high correlation coefficient of 0.9322, 0.9733 and 0.9742, respectively. Besides, the calculation values are in qualitative agreement with the experimental data, *i.e.* the maximum agreement of the estimations was found to be with minimum relative error.

In Figures 3 and 4, we obtained that the relative errors of Urbach energy of undoped and doped thin films, respectively.

For undoped films, all calculations have errors smaller than 18%, however, we found after calculate that the relative error of the Urbach energy for doped films are improved, and the maximum enhancement of minimum errors was found for Sn- and Fe-doped ZnO thin films with 5.53 and 5.14%, respectively. It was confirmed that these models are suitable for calculation of optical properties with varying of some parameters. The decreases in the relative errors for undoped films to doped ones can be explained by the good optical properties, which can be observed with the fewer defects and less


Fig. 3. The variation of error value of calculated Urbach energy for undoped ZnO thin films.



Concentration X, wt.%

Fig. 4. The variation of error value of calculated Urbach energy for Bi-, Sn-, and Fe-doped ZnO thin films.

disorder.

4. CONCLUSIONS

In summary, the undoped ZnO and Bi-, Sn-, and Fe-doped ZnO films were chosen for studying the calculation of Urbach energy with same variations. Thin films were investigated by spray techniques such as ultrasonic and pyrolysis. The model proposed to calculate the Urbach energy of undoped and doped ZnO thin films were investigated. These relations suggest that the Urbach energy can be estimated by variations of optical-gap energy, concentration of ZnO solution and doping level. The measurements by means of these proposed models are in qualitative agreement with the experimental data that has been reliable in this work, because of the high correlation coefficients, which were found to be in the range 0.92–0.98.

Thus, it is found that the relative errors for undoped ZnO films in all calculation are smaller than 18%. However, we found after calculate that the relative errors of the Urbach energy for doped films are improved with the maximum enhancement corresponding to minimum errors for Sn- and Fe-doped ZnO thin films, which are equal to 5.53 and 5.14%, respectively. As confirmed, these models are suitable for calculation of Urbach energy with variation of some parameters. The decreases in the relative errors of undoped ZnO to doped ZnO films can be explained by the good optical properties, which can be observed with the fewer defects and less disorder.

REFERENCES

- 1. Y. Aoun, B. Benhaoua, B. Gasmi, and S. Benramache, *Main Group Chemistry*, 14: 27 (2015).
- 2. O. Belahssen, S. Benramache, and B. Benhaoua, *Main Group Chemistry*, 13: 343 (2014).
- 3. M. Yilmaz, Materials Science in Semiconductor Processing, 40: 99 (2015).
- 4. S. Kushwaha and L. Bahadur, *Optik*, **124**: 5696 (2013).
- 5. J. Lee and Y. S. Park, Thin Solid Films, 587: 94 (2015).
- 6. P. Lv, L. Lin, W. Zheng, M. Zheng, and F. Lai, Optik, 124: 2654 (2013).
- F. Xian, K. Miao, X. Bai, Y. Ji, F. Chen, and X. Li, *Optik*, 124: 4876 (2013).
- 8. S. Benramache, S. Gaerh, B. Benhaoua, A. Darsouni, O. Belahssen, and H. Ben Temam, *Journal of Chemistry and Materials Research*, 2: 59 (2015).
- 9. S. Benramache, A. Arif, O. Belahssen, and A. Guettaf, *Journal of* Nanostructure in Chemistry, 3, No. 80: 1 (2013).
- 10. F. Benharrats, K. Zitounia, A. Kadria, and B. Gilb, Superlattices and Microstructures, 47: 592 (2010).
- S. Rahmane, M. A. Djouadi, M. S. Aida, N. Barreau, B. Abdallah, and N. Hadj Zoubir, *Thin Solid Films*, 519: 5 (2010).
- 12. Y. D. Ko, K. C. Kim, and Y. S. Kim, Superlattices and Microstructures, 51: 933 (2012).
- E. F. Keskenler, G. Turgut, and S. Dogăn, Superlattices and Microstructures, 52: 107 (2012).
- 14. C. C. Ting, C. H. Li, C. Y. Kuo, C. C. Hsu, H. C. Wang, and M. H. Yang, *Thin Solid Films*, **518**: 4156 (2010).
- 15. R. E. Marotti, P. Giorgi, G. Machado, and E. A. Dalchiele, Solar Energy Materials & Solar Cells, 90: 2356 (2006).
- 16. J. Ramesh, G. Pasupathi, R. Mariappan, V. Senthil Kumar, and V. Ponnuswamy, *Optik*, **124**: 2023 (2013).
- 17. S. Benramache, B. Benhaoua, N. Khechai, and F. Chabane, *Matériaux &*

Techniques, 100: 573 (2012).

- 18. S. Benramache and B. Benhaoua, Superlattices and Microstructures, 52: 1062 (2012).
- 19. S. Benramache, O. Belahssen, A. Guettaf, and A. Arif, Journal of Semiconductors, 34: 113001 (2013).
- 20. A. Gahtar, S. Benramache, B. Benhaoua, and F. Chabane, Journal of Semiconductors, 34: 073001 (2013).
- 21. B. Benhaoua, A. Rahala, and S. Benramache, Superlattices and Microstructures, 68: 38 (2014).
- 22. F. Chouikh, Y. Beggah, and M. S. Aida, *Journal of Materials Science: Materials Electronic*, **22**: 499 (2011).
- 23. N. Zebbar, Y. Kheireddinea, K. Mokeddema, A. Hafdallahb, M. Kechouanea, and M. S. Aida, *Science in Semiconductor Processing*, 14: 229 (2011).
- 24. S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, and F. Yakuphanoglu, *Physica E*, 35: 131 (2006).
- 25. A. Rahal, S. Benramache, and B. Benhaoua, *Engineering Journal*, 18: 81 (2014).
- B. L. Zhu, X. H. Sun, X. Z. Zhao, F. H. Su, G. H. Li, X. G. Wu, J. Wu, R. Wu, and J. Liu, *Vacuum*, 82: 495 (2008).
- 27. S. Benramache and B. Benhaoua, Superlattices and Microstructures, 52: 807 (2012).
- 28. A. Hafdallah, F. Yanineb, M. S. Aida, and N. Attaf, Journal of Alloys and Compounds, 509: 7267 (2011).
- 29. O. Belahssen, H. Ben Temam, and S. Benramache, International Journal of Renewable Energy Research, 5: 177 (2015).
- N. S. Kumar, C. Anandan, and G. K. Shivakumar, Journal of Alloys Compounds, 578: 613 (2013).
- 31. S. Aksoy, Y. Caglar, S. Ilican, and M. Caglar, Optica Applicata, 1: 7 (2010).
- C. S. Prajapati, A. Kushwaha, and P. P. Sahay, Applied Physics, 113: 651 (2013).
- C. S. Prajapati, A. Kushwaha, and P. P. Sahay, *Materials Research Bulletin*, 48: 2687 (2013).
- 34. C. S. Prajapati, A. Kushwaha, and P. P. Sahay, *Journal of Thermal Spray Technology*, 22: 1230 (2013).
- 35. S. Benramache, B. A. Benhaoua, and O. Belahssen, Journal of Chemistry and Materials Research, 4: 19 (2015).

© 2019 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 61.43.Dq, 61.44.Br, 64.60.My, 73.61.At, 81.07.Bc, 81.15.Cd, 81.15.Rs

Структура та електричні властивості тонких плівок Al₆₆Cu₁₈Co₁₆ та Al₆₉Co₁₆Ni₁₅

С. І. Рябцев, О. В. Сухова

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72, 49010 Дніпро, Україна

Тонкі плівки номінального складу $Al_{66}Cu_{18}Co_{16}$ та $Al_{69}Co_{16}Ni_{15}$ товщиною у 85–100 нм, охолоджені зі швидкістю у 10^{12} – 10^{14} К/с, було вперше одержано методом модернізованого триелектродного йонно-плазмового розпорошення складених мішеней. Плівкові покриття осаджували на підкладинки, виготовлені з натрію хлориду або ситалу. Структуру покриттів аналізували за допомогою рентґеноструктурної аналізи. Електричний опір вимірювали чотирозондовим методом. В структурі свіжонапорошених плівок спостерігається рентґеноаморфна фаза та сліди квазикристалічної декагональної *D*-фази. Області когерентного розсіяння (ОКР) плівок Al₆₆Cu₁₈Co₁₆ та Al₆₉Co₁₆Ni₁₅ дорівнюють 2,8 нм і 3,2 нм відповідно. Зміна електричного опору тонких плівок Al₆₆Cu₁₈Co₁₆ та Al₆₉Co₁₆Ni₁₅ у разі нагріву до температур, відповідно, у 600 К і 640 К має оборотній характер, що вказує на термічну стійкість їхньої структури. Подальший нагрів до 920 К супроводжується необоротньою зміною електричного опору, що спричинено зникненням аморфної фази та появою металевої фази на основі алюмінію в структурі плівок. Після витримки за температури у 923 К протягом 10 хвилин розміри ОКР *D*-фази збільшуються у понад два рази та сягають 6,0–6,5 нм. В структурі плівок спостерігаються наночастинки квазикристалів в алюмінійовій матриці. Температурний коефіцієнт опору (ТКО), як під час нагріву, так і охолодження, має неґативні значення, що підтверджує присутність у структурі плівок квазикристалічної фази. Під час охолодження від температури у 920 К до кімнатної температури ТКО тонкої плівки $Al_{66}Cu_{18}Co_{16}$ збільшується від $\cong -4\cdot 10^{-4}$ К $^{-1}$ до $-1,2\cdot 10^{-5}$ K^{-1} , а плівки $Al_{69}Co_{16}Ni_{15}$ — від – $5\cdot10^{-4}$ K^{-1} до – $2,4\cdot10^{-4}$ K^{-1} . Це уможливлює рекомендувати тонку плівку Al₆₆Cu₁₈Co₁₆ для виготовлення прецизійних низькоомних тонкоплівкових резисторів.

For the first time, thin films with the $Al_{66}Cu_{18}Co_{16}$ or $Al_{69}Co_{16}Ni_{15}$ nominal compositions and of 85–100 nm thickness cooled at $10^{12}-10^{14}$ K/s are produced by method of modernized three-electrode ion-plasma sputtering of composed targets. Thin films are deposited on sodium chloride or glass-

729

ceramic substrates. The coatings are analysed with x-ray diffraction (XRD). Electrical resistivity is measured by four-probe method. An amorphous phase and traces of quasi-crystalline decagonal D-phase are observed in the structure of the deposited films. Coherent scattering regions (CSR) of assputtered $Al_{66}Cu_{18}Co_{16}$ and $Al_{69}Co_{16}Ni_{15}$ thin films are found to be 2.8 nm and 3.2 nm, respectively, in size. Over a temperature range from 293 K to 600 K or 640 K for these Al₆₆Cu₁₈Co₁₆ or Al₆₉Co₁₆Ni₁₅ films, the reversible change in an electrical resistivity of the deposits is observed that indicates absence of phase transformations. As the temperature is raised up to 920 K, irreversible decrease in electrical-resistivity evidences that the structure of films starts changing. An amorphous phase disappears, and aluminium-based metallic phase appears in the films' structure. After annealing for 10 minutes at 923 K, the films exhibit coarser structure. Post-annealing treatment reveals that CSR of quasi-crystalline icosahedral phase become of $\sim 6-6.5$ nm in size, so a twofold increase in their dimension is observed as compared to that of the assputtered films. The films consist of isolated quasi-crystalline nanoparticles embedded in the aluminium matrix at the given compositions and deposition conditions. Under both heating and cooling, temperature coefficients of resistance (TCR) are of negative values that relates to quasi-crystalline structure of films. With temperature decreasing from 920 K to room temperature, TCR of the $Al_{66}Cu_{18}Co_{16}$ film increases from $\simeq -4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ to $-1.2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, and that of the $Al_{69}Co_{16}Ni_{15}$ film—from $-5 \cdot 10^{-4}$ K⁻¹ to $-2.4 \cdot 10^{-4}$ K⁻¹. Therefore, the Al₆₆Cu₁₈Co₁₆ film shows promise as the material for fabrication of thinfilm precise low-ohmic resistors.

Тонкие плёнки номинального состава Al₆₆Cu₁₈Co₁₆ и Al₆₉Co₁₆Ni₁₅ толщиной 85-100 нм, охлаждённые со скоростью 10¹²-10¹⁴ К/с, были впервые получены методом модернизированного трёхэлектродного ионно-плазменного распыления составных мишеней. Плёночные покрытия осаждали на подложки, изготовленные из натрия хлорида или ситалла. Структуру покрытий анализировали с помощью рентгеноструктурного анализа. Электрическое сопротивление измеряли четырёхзондовым методом. В структуре свеженапылённых плёнок наблюдается рентгеноаморфная фаза и следы квазикристаллической декагональной *D*-фазы. Области когерентного рассеяния (ОКР) плёнок Al₆₆Cu₁₈Co₁₆ и Al₆₉Co₁₆Ni₁₅ имеют размеры 2,8 нм и 3,2 нм соответственно. Изменение электрического сопротивления тонких плёнок Al₆₆Cu₁₈Co₁₆ и Al₆₉Co₁₆Ni₁₅ при нагреве до температур, соответственно, 600 К и 640 К имеет обратимый характер, что указывает на термическую устойчивость их структуры. Дальнейший нагрев до 920 К сопровождается необратимым изменением электрического сопротивления, вызванным исчезновением аморфной фазы и появлением металлической фазы на основе алюминия в структуре плёнок. После выдержки при температуре 923 К в течение 10 минут размеры ОКР *D*-фазы увеличиваются более чем в два раза, достигая 6,0-6,5 нм. В структуре плёнок наблюдаются наночастицы квазикристаллов в алюминиевой матрице. Температурный коэффициент сопротивления (ТКС), как при нагреве, так и при охлаждении, имеет отрицательные значения, что подтверждает присутствие в структуре плёнок квазикристаллической фазы. При охлаждении от температуры 920 К до комнатной температуры ТКС тонкой плёнки $Al_{66}Cu_{18}Co_{16}$ увеличивается от $\cong -4\cdot 10^{-4}$ K^{-1} до $-1, 2\cdot 10^{-5}$ K^{-1} , а плёнки $Al_{69}Co_{16}Ni_{15}$ — от $-5\cdot10^{-4}$ К⁻¹ до $-2,4\cdot10^{-4}$ К⁻¹. Это позволяет рекомендовать тонкую плёнку $Al_{66}Cu_{18}Co_{16}$ для изготовления прецизионных низкоомных тонкоплёночных резисторов.

Ключові слова: йонно-плазмове напорошення, тонкі плівки, квазикристалічна декагональна фаза, електроопір, температурний коефіцієнт опору.

Key words: ion-plasma sputtering, thin films, quasi-crystalline decagonal phase, electrical resistivity, temperature coefficient of resistance.

Ключевые слова: ионно-плазменное напыление, тонкие плёнки, квазикристаллическая декагональная фаза, электрическое сопротивление, температурный коэффициент сопротивления.

(Отримано 11 липня 2019 р.)

1. ВСТУП

В останні роки увагу дослідників привертають стопи Al-Cu-Co і Al-Ni-Co, в структурі яких за звичайних швидкостей охолодження кристалізується квазикристалічна декагональна фаза (Д-фаза) [1]. Вздовж осі симетрії 10-го порядку її кристали мають періодичний порядок у розташуванні атомів, а в перпендикулярній до цього напрямку площині — квазиперіодичний порядок. Така структура характерна для двовимірних квазикристалів. Це обумовлює унікальну морфологію *D*-фази, яка в поперечному перерізі має вигляд п'ятьох дендритних гілок, що виходять із центра дендрита. Завдяки аперіодичному далекому порядку *D*-фаза характеризується високою твердістю та зносостійкістю, наднизькими коефіцієнтами тертя та поверхневого натягу, надпластичністю за високих температур і здатністю до пружнього відновлення [2, 3]. Однак практичне застосування квазикристалічних стопів у вигляді масивних виробів обмежене через їхню високу крихкість, неґативний вплив якої можна зменшити, використавши ці стопи у складі литих композиційних матеріялів [4, 5] або плівкових покриттів [6].

Тонкі плівки Al-Cu-Co товщиною менше 200 нм, одержані методом термічного осадження з пари, характеризуються аморфною структурою, яка з часом трансформується в кристалічну [7]. Квазикристалічну структуру мають плівки товщиною від 1000 до 2000 нм. Відмінності структури плівок різної товщини автори пов'язують з різною швидкістю осадження компонентів через різницю парціяльного тиску пари. Нанесення квазикристалічних покриттів Al-Ni-Co також можливе з огляду на збереження вмісту *D*фази в структурі швидкоохолоджених тонких стрічок, одержаних загартуванням з розтопу [8].

Беручи до уваги важливість врахування впливу швидкости охоло-

дження на структуру тонких плівок, що містять декагональну квазикристалічну фазу, перспективним є одержання покриттів із застосуванням методу модернізованого триелектродного йонноплазмового розпорошення складених мішеней [9]. Цей метод забезпечує збільшення кінетичної енергії йонів до 100–200 еВ, що в 5–7 разів перевищує енергію, одержану в разі застосування традиційних методів йонно-плазмового розпорошення [10]. При цьому швидкість релаксації енергії атомів сягає $10^{12}-10^{14}$ К/с, а отже, структура плівок формується в наднерівноважних умовах загартування з пари.

З огляду на сказане в роботі досліджували структуру й електричні властивості тонких плівок Al–Cu–Co і Al–Ni–Co, одержаних модернізованим методом триелектродного йонно-плазмового розпорошення складених мішеней, з метою вибору складу матеріялу для виготовлення прецизійних низькоомних тонкоплівкових резисторів.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Плівкові покриття номінального складу Al₆₆Cu₁₈Co₁₆ та Al₆₉Co₁₆Ni₁₅ одержували методом модернізованого триелектродного йонноплазмового розпорошення у вакуумі складених мішеней [11]. Мішенями слугували окремі паралелепіпеди розмірами у $20 \times 20 \times 5$ мм, виготовлені з чистих елементів (не менше 99,99%), розділені між собою бар'єрними комірками з функцією електростатичних лінз. Товщина плівок, напорошених на підкладинки з натрію хлориду або ситалу, дорівнювала 85–100 нм. Склад плівок вибирали з урахуванням відомостей про концентраційний діяпазон існування квазикристалічної декагональної *D*-фази [1]. Вміст елементів у плівках оцінювали з точністю до 0,5 ат.% за методикою, яка враховує залежність між відносною площею мішені, зайнятою елементом, і його вмістом в осадженій плівці. Після розчинення підкладинки з натрію хлориду, структурний і фазовий склади тонких плівок досліджували методом рентґеноструктурної аналізи у відфільтрованому CoK_{α} -випроміненні на апараті УРС-2.0.

Зміну електричного опору плівок, напорошених на ситалову підкладинку, під час неперервного нагріву у вакуумі (\cong 1,3 мПа) зі швидкістю у 18 К/хв досліджували чотирозондовим методом. Послуговуючись одержаною залежністю, досліджували структуру плівок після ізотермічної витримки за температури у 923 К протягом 10 хвилин.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ Й ОБГОВОРЕННЯ

Напорошена плівка $Al_{66}Cu_{18}Co_{16}$ містить у структурі рентґеноаморфну фазу та сліди квазикристалічної фази *D*-AlCuCo. Про це свідчать результати рентґенофазової аналізи (рис. 1, *a*) й оцінка розмі-

рів областей когерентного розсіяння (ОКР) за формулою Селякова–Шеррера. У свіжонапорошеному стані розміри ОКР D-фази становлять $\cong 2,8$ нм.

На графіку залежности електроопору (R_s) плівки $Al_{66}Cu_{18}Co_{16}$ від температури нагріву ділянка в інтервалі температур від 290 до 600 К характеризується оборотньою зміною цієї характеристики (рис. 2). Це свідчить про те, що у вказаному інтервалі структура зразка залишається стабільною [12]. Температурний коефіцієнт опору (ТКО) має неґативне значення $\cong -4 \cdot 10^{-4}$ K⁻¹. Ділянка в інтервалі температур від 600 до 920 К характеризується необоротньою зміною електроопору, що вказує на початок фазових перетворень, які спричиняють зміну структури плівки. Енергія активації структурних змін, розрахована за Киссенжеровим методом, становить $\cong 34$ кДж/моль. В ході охолодження до кімнатної температури плівки $Al_{66}Cu_{18}Co_{16}$, нагрітої до 920 К, ТКО змінюється до прецизійного значення у



Рис. 1. Рент'енограми плівки $Al_{66}Cu_{18}Co_{16}$ у свіжонапорошеному стані (*a*) та після витримки за 923 К протягом 10 хвилин (*б*).¹



Рис. 2. Залежність електричного опору від температури нагріву плівки $Al_{66}Cu_{18}Co_{16}$ за швидкости нагріву у 18 К/хв.²

 $-1,2\cdot 10^{-5}$ К⁻¹, що задовольняє вимогам до низькоомних тонкоплівкових резисторів.

Для з'ясування характеру структурних змін, що відбуваються під час нагріву плівки $Al_{66}Cu_{18}Co_{16}$, її витримували за температури у 923 К протягом 10 хвилин, а потім охолоджували до кімнатної температури. Після відпалу на рентґенограмах термообробленої плівки спостерігається звуження інтерференційних ліній, викликане зняттям напружень і зникненням аморфної фази (рис. 1, *б*). У структурі плівки, окрім *D*-фази, з'являється металева фаза на основі алюмінію, що пояснює порівняно невелике значення опору. Металева фаза має позитивне значення ТКО; тому при нагріві й охолодженні зміни опору квазикристалічної та металевої фаз взаємно компенсуються. Одночасно спостерігається помітний зсув у положенні ліній на рентґенограмах, який свідчить про дифузійний перерозподіл компонентів між *D*-фазою та матрицею. Розмір ОКР *D*-



Рис. 3. Рентґенограми плівки Al₆₉Co₁₆Ni₁₅ у свіжонапорошеному стані (*a*) та після витримки за 923 К протягом 10 хвилин (*б*).³



Рис. 4. Залежність електричного опору від температури нагріву плівки $Al_{69}Co_{16}Ni_{15}$ за швидкості нагріву у 18 K/xв.⁴

фази після термооброблення збільшується від 2,8 до 6,0 нм.

У структурі напорошеної плівки $Al_{69}Co_{16}Ni_{15}$ також присутні рентґеноаморфна фаза та сліди квазикристалічної фази *D*-AlNiCo (рис. 3, *a*). Порівняно зі свіжонапорошеною плівкою $Al_{66}Cu_{18}Co_{16}$ розміри ОКР у разі заміни міді ніклем збільшуються до 3,2 нм.

В інтервалі температур від 290 до 640 К електроопір плівки $Al_{69}Co_{16}Ni_{15}$ зменшується оборотнім чином, що вказує на відсутність фазових перетворень у її структурі (рис. 4). ТКО має неґативне значення $-5 \cdot 10^{-4}$ K⁻¹, характерне для квазикристалічної фази. В інтервалі температур від 640 до 920 К відбувається необоротнє зменшення електроопору, яке свідчить про зміни в структурі плівки. Енергія активації фазових перетворень дорівнює $\cong 110$ кДж/моль. В процесі охолодження плівки, нагрітої до 920 К, до кімнатної температури значення ТКО змінюється до $-2, 4 \cdot 10^{-4}$ K⁻¹. А тому плівку $Al_{69}Co_{16}Ni_{15}$ не можна вважати перспективним матеріялом для виготовлення прецизійних низькоомних тонкоплівкових резисторів.

Ширина інтерференційних ліній на рентґенограмах плівки $Al_{69}Co_{16}Ni_{15}$, витриманої за 923 К протягом 10 хвилин, зменшується (рис. 3, δ). Ця зміну обумовлено зникненням аморфної фази та появою металевої фази на основі алюмінію в структурі плівки, що корелює з результатами визначення ТКО. Лінії на рентґенограмах зсуваються в бік більших кутів, що пов'язане з переходом плівки в більш рівноважний стан і дифузійним перерозподілом компонентів. Області когерентного розсіяння *D*-фази збільшуються у понад два рази до 6,5 нм порівняно зі свіжонапорошеним станом. А тому структура термообробленої плівки складається з наночастинок квазикристалів у матриці на основі алюмінію.

4. ВИСНОВКИ

У роботі вперше одержано тонкі плівки номінального складу $Al_{66}Cu_{18}Co_{16}$ та $Al_{69}Co_{16}Ni_{15}$ методом модернізованого йонноплазмового розпорошення, що забезпечує підвищення енергії осаджених атомів до 100 еВ. Після напорошення плівки містять рентґеноаморфну фазу та сліди квазикристалічної декагональної *D*фази. Розміри областей когерентного розсіяння для плівок $Al_{66}Cu_{18}Co_{16}$ та $Al_{69}Co_{16}Ni_{15}$ становлять 2,8 нм та 3,2 нм відповідно.

Дослідження зміни електричного опору тонких плівок $Al_{66}Cu_{18}Co_{16}$ та $Al_{69}Co_{16}Ni_{15}$ з температурою свідчать про їхню температурну стійкість до температур 600 К та 640 К відповідно. У разі подальшого нагрівання в структурі плівок спостерігаються наночастинки квазикристалічної *D*-фази в матриці на основі алюмінію. Присутність у плівках квазикристалічної фази підтверджують негативні значення температурного коефіцієнта опору (ТКО) як під час нагріву, так і охолодження. Після витримки за температури у 923 К протягом 10 хвилин розміри областей когерентного розсіяння *D*-фази збільшуються у понад два рази порівняно зі свіжонапорошеним станом.

Під час охолодження тонких плівок $Al_{66}Cu_{18}Co_{16}$ та $Al_{69}Co_{16}Ni_{15}$ від 920 К до кімнатної температури значення ТКО збільшуються порівняно зі свіжонапорошеним станом. Враховуючи результати міряння ТКО, для виготовлення прецизійних низькоомних тонкоплівкових резисторів можна рекомендувати плівку $Al_{66}Cu_{18}Co_{16}$.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

- 1. A. P. Tsai, A. Inoue, and T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM*, **30**, No. 7: 463 (1989); https://doi.org/10.2320/matertrans1989.30.463.
- U. Lemmerz, B. Grushko, C. Freiburg, and M. Jansen, *Philos. Mag. Lett.*, 66, No. 3: 141 (1992); https://doi.org/10.1080/09500839408241583.
- N. K. Mukhopadhyay, A. Belger, P. Paufler, and P. Gille, *Philos. Mag.*, 86, Nos. 6–8: 999 (2006); https://doi.org/10.1080/14786430500276985.
- 4. E. V. Sukhovaya, J. Superhard Mater., 35, No. 5: 277 (2013); https://doi.org/10.3103/S106345761305002X.
- 5. O. V. Sukhova, *Metallofiz*. *Noveishie Technol.*, **31**, No. 7: 1001 (2009) (in Ukrainian).
- 6. I. M. Spyrydonova, O. V. Sukhova, and G. V. Zinkovskij, *Metall. Min. Ind.*, No. 4: 2 (2012) (in Russian).
- 7. N. K. Mukhopadhyay and G. C. Weatherly, *Mater. Sci. Eng.*, A304–306: 855 (2001); https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01617-8.
- 8. T. P. Yadav, N. K. Mukhopadhyay, R. S. Tiwari, and O. N. Srivastava, *Mater*. *Sci. Eng.*, A449–451: 1052 (2007); https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.12.098.
- F. F. Dotsenko, V. F. Bashev, S. I. Ryabtsev, and A. S. Korchak, *Phys. Met. Metallogr.*, **110**, No. 3: 223 (2010) (in Russian); https://doi.org/10.1134/S0031918X1009005X.
- 10. U. G. Chabak and V. G. Efremenko, *Metallofiz. Noveishie Technol.*, 34, No. 9: 1205 (2012) (in Russian).
- 11. S. I. Ryabtsev, *Phys. Met. Metallogr.*, **108**, No. 3, 226 (2009); https://doi.org/10.1134/S0031918X09090026.
- 12. V. G. Efremenko, K. Shimizu, T. V. Pastukhova, Yu. G. Chabak, K. Kusumoto, and A. V. Efremenko, *J. Frict. Wear*, **38**, No. 1, 58 (2017); https://doi.org/10.3103/S1068366617010056.

Oles Honchar Dnipro National University, 72, Gagarin Ave., UA-49010 Dnipro, Ukraine

¹ Fig. 1. X-ray patterns of $Al_{66}Cu_{18}Co_{16}$ thin film as-sputtered (a) and post-annealed at 923 K for 10 minutes (6).

² Fig. 2. Temperature dependence of electrical resistance of $Al_{66}Cu_{18}Co_{16}$ thin film at heating rate of 18 K/min.

³ Fig. 3. X-ray patterns of $Al_{69}Co_{16}Ni_{15}$ thin film as-sputtered (*a*) and post-annealed at 923 K for 10 minutes (δ).

 $^{^4}$ Fig. 4. Temperature dependence of electrical resistance of $Al_{69}Co_{16}Ni_{15}$ thin film at heating rate of 18 K/min.

© 2019 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 73.40.Lq, 73.50.Pz, 73.61.Le, 81.40.Rs, 84.60.Jt, 88.40.Hj, 88.40.jp

Электрические и фотоэлектрические свойства гетероструктуры CdS/CdMgTe для тандемных солнечных элементов

О. Л. Маслянчук, Т. И. Микитюк, И. М. Фодчук

Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича, ул. Коцюбинского, 2, 58012 Черновцы, Украина

Исследованы тонкоплёночные гетероструктуры $CdS/Cd_{0,92}Mg_{0,08}$ Те для применения в тандемных солнечных элементах. Показано, что измеренные ВАХ солнечных элементов описываются в рамках теории Саа– Нойса–Шокли генераци–рекомбинации в области пространственного заряда гетероструктуры. Спектр квантовой эффективности с учётом дрейфовой и диффузионной составляющих, рекомбинации на фронтальной и тыльной поверхностях слоя поглотителя $CdS/Cd_{0,92}Mg_{0,08}$ Те хорошо описывает измеренные спектры. Сопоставление результатов расчёта с экспериментальными данными позволяет определить основные параметры слоя $CdS/Cd_{0,92}Mg_{0,08}$ Те и структуру диода.

Досліджено тонкоплівкові гетероструктури $CdS/Cd_{0,92}Mg_{0,08}$ Te для застосування у тандемних сонячних елементах. Показано, що виміряні ВАХ сонячних елементів описуються в рамках теорії Caa-Hoйca-Шоклі ґенерації-рекомбінації в області просторового заряду гетероструктури. Спектер квантової ефективности з урахуванням дрейфової та дифузійної складових, рекомбінації на фронтальній і тильній поверхнях шару поглинача $CdS/Cd_{0,92}Mg_{0,08}$ Te добре описує виміряні спектри. Зіставлення результатів розрахунку з експериментальними даними уможливлює визначити основні параметри шару $CdS/Cd_{0,92}Mg_{0,08}$ Te і структуру діоди.

Thin-film $CdS/Cd_{0.92}Mg_{0.08}$ Te heterostructures for applications in tandem solar cells are investigated. As shown, the measured I-V characteristics of the solar cells are described in terms of the Sah–Noyce–Shockley theory of generation–recombination in the spatial-charge region of the heterostructure. The quantum efficiency spectrum describes well the observed spectra taking into account the drift and diffusion components, recombination on the front and rear surfaces of the CdS/Cd_{0.92}Mg_{0.08}Te absorber layer. Comparison of the calculation results with the experimental data allows determining the main parameters of the CdS/Cd_{0.92}Mg_{0.08}Te layer and diode

737

structure.

Ключевые слова: CdMgTe солнечные элементы, механизмы переноса заряда, тандемные солнечные элементы, фотоэлектрические характеристики солнечных элементов.

Ключові слова: CdMgTe сонячні елементи, механізми перенесення заряду, тандемні сонячні елементи, фотоелектричні характеристики сонячних елементів.

Key words: CdMgTe solar cells, charge-transport mechanisms, tandem solar cells, photoelectrical characteristics of solar cells.

(Получено 5 мая 2019 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В течение последних десятилетий быстро развиваются тонкоплёночные технологии как альтернатива солнечным модулям на кремниевых пластинах. CdTe вместе с аморфным кремнием (a-Si)и CuIn, Ga₁₋, Se₂ (CIGS) являются наиболее распространёнными фотоэлектрическими материалами, используемыми в настоящее время в массовом производстве тонкоплёночных солнечных модулей. Эффективность фотоэлектрического преобразования лабораторных образцов солнечных элементов CdS/CdTe небольшой площади увеличивается из года в год и в настоящее время составляет 22,1% при солнечном излучении АМ1.5 [1]. Однако эффективность стандартных солнечных модулей CdTe большой площади в начале 2015 года достигла лишь 18,6% [2]. Поскольку это значение эффективности составляет около половины теоретического предела (28-30%), повышение эффективности СdTe модулей является чрезвычайно актуальной научно-технической задачей.

Для увеличения эффективности фотопреобразования следует уменьшить потери, связанные с отражением и поглощением. Отражение от поверхности солнечного элемента можно уменьшить с помощью антиотражающего покрытия. Одним из способов создания эффективного одинарного антибликового слоя являются нановолокна, которые позволяют получить солнечные элементы с эффективностью, не уступающей многослойному покрытию без наноструктур [3]. В частности, солнечные элементы на основе теллурида кадмия, в которых планарный слой CdS был заменён на слой CdS с нановолокнами, показал эффективность 11% [4]. Причиной возрастания эффективности структуры было увеличение пропускания слоя из-за присутствия нановолокон. Кроме того, нановолоконные структуры могут значительно улучшить по-

738

глощение излучения [5], а также создают условия для разделения носителей заряда, недоступные в планарных структурах [6]. Факторами, которые ограничивают использование нановолокон в солнечных элементах, являются технологические проблемы, связанные с процессом создания нановолокон, а также возможное переплетение волокон, что, в свою очередь, препятствует разделению носителей заряда [7].

Одним из самых распространённых способом повышения эффективности модулей CdTe является использование многопереходных устройств, где фотодиодные структуры на полупроводниках с разными запрещёнными зонами накладываются слоями один на другой. Ширина запрещённой зоны в нижнем слое меньше, чем в верхнем; поэтому излучение, прошедшее через верхний слой, поглощается в нижнем слое, и эффективность такого тандемного солнечного элемента возрастает. В случае солнечного элемента на основе CdTe ширина запрещённой зоны для поглотителя верхнего элемента в двухпереходных тандемных солнечных элементах должна составлять 1,6-1,8 эВ; поэтому полупроводниковые твёрдые растворы CdTe c Zn, Mn и Mg являются перспективными с точки зрения удовлетворения этому критерию. Ширина запрещённой зоны Cd_{1-x}Mg_xTe может быть легко изменена в диапазоне от 1,48 до 3,5 \mathfrak{B} (0 < x < 1), и, следовательно, этот материал является многообещающим кандидатом для разработки верхней ячейки в тандемных солнечных элементах. В качестве подходящего полупроводникового материала для поглотителя в нижних ячейках таких тандемных фотоэлектрических устройств могут быть использованы хорошо изученные твёрдые растворы CuIn_xGa_{1-x}Se₂ и Hg_xCd_{1-x}Te с шириной запрещённой зоны 1-1,1 эВ.

При изучении Cd_{1-x}Mg_xTe в качестве материала для потенциального поглотителя в тонкоплёночных тандемных солнечных элементах структура, морфология, электрические, оптические и оптоэлектронные свойства тонких плёнок исследовались достаточно широко. В литературе полученные результаты обсуждаются с акцентом на их влияние на ток короткого замыкания, напряжение разомкнутой цепи, коэффициент заполнения и, в конечном итоге, эффективность фотоэлектрического преобразования. Одним из важных критериев при разработке верхней ячейки является коэффициент пропускания коротковолнового излучения через структуру устройства, который должен превышать 80%. К сожалению, информация о наиболее важных характеристиках, определяющих основные параметры солнечного элемента, а именно, спектры квантовой фотоэлектрической эффективности и вольт-амперные характеристики тонкоплёночной гетероструктуры $CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe$, практически отсутствует в литературе

за очень немногими исключениями [8]. Приведённые ниже результаты в некоторой степени восполняют такой пробел.

2. СТРУКТУРЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Тонкие плёнки CdS и Cd_{1-x}Mg_xTe наносились на проводящие стеклянные подложки Tec7, полученные от Pilkington. Плёнки Cd_{1-x}Mg_xTe с шириной запрещённой зоны около 1,6 эВ и толщиной 1,3 мкм были получены вакуумным осаждением с совместным испарением CdTe и Mg на подложки, нагретые до 300–400°C. Плёнки CdS толщиной около 0,1 мкм получены методом напыления при 250°C. Металлические задние контакты к устройствам состояли из 3 нм Cu, а затем — 30 нм Au. Отжиг структур CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe в парах CdCl₂ проводился в печи при 387°C в течение 5–10 минут при непрерывном потоке сухого воздуха.

На рисунке 1, *а* приведён спектр оптического пропускания $T(\lambda)$ исследуемой структуры стекло/SnO₂:F/CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe. Как видно, значение $T(\lambda)$ при $\lambda > 850$ нм составляет 63-65%. Оптические потери из-за отражения от передней поверхности составляют около 4%; отражения от границ раздела стекло/SnO₂:F, SnO₂:F/CdS и CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe добавляют несколько процентов потерь [9]. Гораздо большие потери возникают на границе раздела Cd_{1-x}Mg_xTe с воздухом. Предполагая, что для $\lambda > 850$ нм показатель преломления *n* Cd_{1-x}Mg_xTe будет таким же, как для CdTe, то



Рис. 1. Спектр оптического пропускания при комнатной температуре (*a*) и определение ширины запрещённой зоны (δ) по краю фундаментального поглощения слоя Cd_{0.92}Mg_{0.08}Te.¹

есть 2,67, можно получить коэффициент отражения $R = (n-1)^2/(n+1)^2 = 0,207$. Из этого следует, что исследованные слои $Cd_{1-x}Mg_x$ Те в спектральной области $\lambda > 850$ нм достаточно прозрачны, что важно для их использования в тандемных солнечных элементах.

На рисунке 1, б приведено сравнение края поглощения слоя $Cd_{1-x}Mg_xTe$ с выражением $\alpha = \alpha_0(hv - E_g)/hv$ для межзонных переходов в прямозонных полупроводниках. Как видно, на кривой отчётливо проявляется прямолинейная область, отсекающая на оси абсцисс значение hv = 1,59 эВ. Согласно формуле $E_g = 1,46 + 1,71x$, энергия 1,59 эВ соответствует x = 0,08 [10].

3. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУР

Вольт-амперная характеристика (ВАХ) гетероструктуры $CdS/Cd_{0,92}Mg_{0,08}$ Те показана на рис. 2 кружками. Как видно, гетероструктура обладает ярко выраженными выпрямляющими свойствами (прямой ток при 8 В превышает обратный на 4 порядка). Экспоненциальное увеличение прямого тока с напряжением $I \propto \exp(qV/nkT)$ ($n \approx 2$) на участке V = 0,1-0,5 В является наиболее характерным для исследуемых образцов (q — заряд электрона, k — постоянная Больцмана).

Использование модели генерации-рекомбинации в области пространственного заряда (ОПЗ) Саа-Нойса-Шокли хорошо объясняет наблюдаемые ВАХ гетероструктуры CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe, так же, как это делается в отношении солнечных элементов



Рис. 2. Зависимости плотности тока (*a*) и дифференциального сопротивления (*б*) гетероструктуры $CdS/Cd_{0.92}Mg_{0.08}Te$ от приложенного напряжения.²

CdS/CdTe [11]. Согласно теории, скорость генерациирекомбинации в сечении *х* ОПЗ при напряжении *V* определяется выражением:

$$U(x,V) = \frac{n(x,V)p(x,V) - n_{i}^{2}}{\tau_{p0} \left[n(x,V) + n_{1} \right] + \tau_{n0} \left[p(x,V) + p_{1} \right]},$$
 (1)

где n(x, V) и p(x, V) — концентрации носителей в ОПЗ в зоне проводимости и валентной зоне соответственно; n_i — концентрация собственных носителей в полупроводнике; $\tau_{n0} = 1/\sigma_n \upsilon_{\rm th} N_t$ и $\tau_{p0} = 1/\sigma_p \upsilon_{\rm th} N_t$ — времена жизни электронов и дырок в полупроводнике p- и n-типа; σ_n и σ_p — сечения захвата электронов и дырок соответственно; $\upsilon_{\rm th}$ — тепловая скорость носителей заряда; N_t — концентрация центров генерации-рекомбинации.

Величины n_1 и p_1 в (1) определяются энергией ионизации центра генерации-рекомбинации E_t , измеренной от вершины валентной зоны: $n_1 = N_c \exp[-(E_g - E_t)/kT]$, $p_1 = N_v \exp(-E_t/kT)$, где $N_c = 2(m_n kT/2\pi\hbar^2)^{3/2}$ и $N_v = 2(m_p kT/2\pi\hbar^2)^{3/2}$ — эффективные плотности состояний в зоне проводимости и валентной зоне, а m_n и m_p — эффективные массы электрона и дырки соответственно. Выражения для n(x, V) и p(x, V) в ОПЗ имеют вид [12]:

$$n(x,V) = N_{v} \exp\left[-\frac{E_{g} - \Delta \mu - \phi(x,V) - qV}{kT}\right], \qquad (2)$$

$$p(x,V) = N_{v} \exp\left[-\frac{\Delta \mu + \phi(x,V)}{kT}\right],$$
(3)

где $\Delta \mu$ — энергетическое расстояние между уровнем Ферми и вершиной валентной зоны в объёмной части слоя $Cd_{1-x}Mg_xTe$. Плотность тока рекомбинации при прямом смещении и ток генерации при обратном смещении находят путём интегрирования U(x, V) по всему обеднённому слою.

На рисунке 2, *а* приведено сравнение измеренных ВАХ солнечных элементов CdS/Cd_{0,92}Mg_{0,08}Te (кружки) с результатами расчёта (сплошные линии). При расчёте необходимо было знать удельное сопротивление ρ Cd_{1-x}Mg_xTe. Значение ρ можно найти из зависимости дифференциального сопротивления $R_{\rm dif}$ диодной структуры от напряжения, показанного на рис. 2, *б*. При больших прямых напряжениях смещения потенциальный барьер компенсируется, и поэтому значение $R_{\rm dif}$ совпадает с сопротивление и толщину слоя, можно найти $\rho = 2 \cdot 10^3$ Ом см, концентрацию дырок как $p = 1/q\rho\mu_p = 7 \cdot 10^{13}$ см⁻³ и энергию уровня Ферми для подстановки в уравнения (2) и (3) $\Delta \mu = kT \ln(N_v/p) = 0,31$ эВ (при $\mu_p = 40$ см²/В·с [13]).

Другими параметрами слоя $\operatorname{Cd}_{1-x}\operatorname{Mg}_x$ Те являются концентрация некомпенсированных примесей $N_a - N_d$, определяющая ширину ОПЗ и время жизни носителей заряда в ОПЗ τ_{n0} и τ_{p0} . Согласно теории Caa-Hoйca-Шокли, прямой ток определяется величиной $[\tau_{n0}\tau_{p0}(N_a - N_d)]^{1/2}$. Принимая во внимание $N_a - N_d = 5 \cdot 10^{15}$ см⁻³ и $(\tau_{n0}\tau_{p0})^{1/2} = 10^{-9}$ с для типичного солнечного элемента [14], имеем $[\tau_{n0}\tau_{p0}(N_a - N_d)]^{1/2} = 7 \cdot 10^{-2}$ с·см^{-3/2}. Для наилучшего совпадения рассчитанных значений тока с экспериментальными результатами на рис. 2, *a*, следует принять $[\tau_{n0}\tau_{p0}(N_a - N_d)]^{1/2} = 3 \cdot 10^{-4}$ с·см^{-3/2}. Такое расхождение может быть объяснено более коротким временем жизни носителей заряда, которое часто наблюдается для тонких плёнок CdTe.

Из рисунка 2, *а* видно, результаты расчётов очень хорошо согласуются с экспериментальными данными при V = 0-0,8 В. При этом прямой ток следует зависимости $I \propto \exp(qV/nkT)$ в пределах 4 порядков при n = 1,9. Отличие в значении *n* от 2 объясняется тем, что, согласно теории, зависимость тока рекомбинации от напряжения определяется как показателем $\exp(qV/2kT)$, так и предэкспоненциальным множителем ($E_g - 2\Delta\mu - qV$)^{-1/2}, что несколько ускоряет увеличение тока с напряжением и, тем самым, уменьшает фактор идеальности [12]. Теория также даёт точное описание зависимости J(V) при V > 0,5 эВ, если принять $\phi_0 = 0,76$ эВ (рис. 2, *a*). Отметим, что падением напряжения на последовательном сопротивлении слоя $Cd_{0.92}Mg_{0.08}$ Те толщиной в несколько микрон ($\rho = 2 \cdot 10^3$ Ом·см) можно пренебречь даже при максимально возможных плотностях тока. Как видно (рис. 2, *a*), теория хорошо описывает и обратную вольт-амперную характеристику.

4. СПЕКТРЫ КВАНТОВОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ

Измеренный спектр квантовой эффективности исследуемого солнечного элемента $CdS/Cd_{0,92}Mg_{0,08}$ Те показан на рис. 3 кружками, а результаты расчёта — сплошной линией. Расчёт выполнен на основе теоретической модели, используемой для солнечных элементов CdS/CdTe [15].

При расчётах учитывалась фотогенерация электроннодырочных пар в ОПЗ (дрейфовая компонента) и в нейтральной части слоя поглотителя CdTe (диффузионная компонента). Для дрейфовой составляющей эффективности можно использовать результаты теории для диода CdTe Шоттки с учётом рекомбинации на фронтальной поверхности слоя поглотителя [16]:

$$\eta_{\rm drift} = \frac{1 + S_f / D_p \left[\alpha + (2 / W) \left(\phi_0 - qV \right) / kT \right]^{-1}}{1 + S_f / D_p \left[(2 / W) \left(\phi_0 - qV \right) / kT \right]^{-1}} - e^{-\alpha W}, \qquad (4)$$

744

где α — коэффициент оптического поглощения, S_f — скорость рекомбинации на фронтальной поверхности, $D_p kT\mu_p/q$ — коэффициент диффузии дырок, $W = (2\epsilon\epsilon_0\phi_0/q(N_a - N_d))^{1/2}$ — ширина ОПЗ, ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника, ϵ_0 — электрическая постоянная.

Для диффузионной компоненты фотоэлектрического квантового выхода, которая учитывает поверхностную рекомбинацию на тыльной поверхности слоя CdTe, мы можем использовать точное выражение, полученное для *p*-слоя в солнечном элементе с p-nпереходом [17]:

$$\eta_{\text{dif}} = \frac{\alpha L_n}{\alpha^2 L_n^2 - 1} e^{-\alpha W} \left\{ \alpha L_n - S_b L_n / D_n \times \frac{\left[\cosh\left((d - W) / L_n \right) - e^{-\alpha (d - W)} \right] + \sinh\left((d - W) / L_n \right) + \alpha L_n e^{-\alpha (d - W)}}{S_b L_n / D_n \sinh\left((d - W) / L_n \right) + \cosh\left((d - W) / L_n \right)} \right\},$$
(5)

где d — толщина слоя поглотителя, S_b — скорость рекомбинации на тыльной поверхности слоя, $L_n (\tau_n \cdot D_n)^{1/2}$ — длина диффузии электронов в нейтральной части поглотителя.

Следует также учитывать тот факт, что солнечное излучение до того, как оно достигает слоя CdTe, проходит через стеклянную пластину, прозрачный проводящий слой (TCO) и плёнку CdS, спектральное распределение которых $T(\lambda)$ можно определить, зная оптические константы используемых материалов и их толщину [9]. Таким образом, внешний квантовый выход фотоэлектрического преобразования солнечного элемента CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe можно записать в виде: $\eta_{ext} = T(\lambda)(\eta_{drift} + \eta_{dif})$.

Сравнение результатов расчётов с использованием формул (4) и (5) с измеренными спектрами, показанными на рис. 3, указывает на правильность выбранной модели для описания процессов.

Наилучшее соответствие результатов расчётов с экспериментальными данными достигается при концентрации некомпенсированных акцепторов $N_a - N_d = 4 \cdot 10^{16}$ см⁻³ и времени жизни электронов в слое $Cd_{1-x}Mg_xTe \tau_n = 9 \cdot 10^{-11}$ с. Для наилучшего совпадения с экспериментальными данными толщина плёнки CdS d_{CdS} была принята равной 50 нм, хотя при изготовлении гетероструктуры толщина слоя была CdS около 100 нм. Наблюдаемое уменьшение толщины плёнки CdS может быть объяснено смешиванием (внутренней диффузией) между слоями CdS и Cd_{1-x}Mg_xTe.

На рисунке 3 также для сравнения показан спектр квантовой эффективности солнечного элемента CdS/CdTe, изготовленного по той же технологии. Наилучшее соответствие между результатами расчётов и измерениями в этом случае достигается при $\tau_n = 2 \cdot 10^{-9}$ с и $N_a - N_d = 1, 2 \cdot 10^{17}$ см⁻³.



Рис. 3. Измеренные спектры квантовой эффективности солнечных элементов $CdS/Cd_{0.92}Mg_{0.08}$ Те и CdS/CdTe (кружки и квадраты соответственно) по сравнению с результатами расчётов (сплошные линии).³

Как и следовало ожидать, наиболее существенным различием между спектрами эффективности солнечных элементов CdS/CdTe и CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe является сдвиг длинноволнового края чувствительности солнечного элемента CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe в область коротких длин волн, поскольку ширина запрещённой зоны Cd_{1-x}Mg_xTe больше, чем у CdTe. Кроме того, квантовая эффективность Cd_{1-x}Mg_xTe увеличивается с уменьшением λ более плавно из-за того, что край поглощения Cd_{1-x}Mg_xTe значительно размыт по сравнению с бинарным полупроводником.

5. ВЫВОДЫ

Исследованы электрические и спектральные характеристики солнечных элементов $CdS/Cd_{0,92}Mg_{0,08}$ Te. Хорошее согласие расчётных данных и результатов измерений показывает, что физические модели, разработанные для интерпретации ВАХ и квантовых спектров эффективности тонкоплёночных солнечных элементов CdS/CdTe, полностью применимы для структур $CdS/Cd_{1-x}Mg_{x}Te$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Выражаем благодарность X. Mathew (Centro de Investigacion en Energia, Universidad Nacional Autonoma de Mexico) за предостав-

ленные для исследований гетероструктуры.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

- 1. https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/pv-efficiency-chart.20190103.pdf.
- 3. E. Garnett and P. Yang, Nano Lett., 10: 1082 (2010).
- 4. H. Dang and V. P. Singh, Sci. Rep., 5: 14859 (2015).
- O. L. Muskens, S. L. Diedenhofen, B. C. Kaas, R. E. Algra,
 E. P. A. M. Bakkers, J. Gymez Rivas, and A. Lagendijk, *Nano Lett.*, 9: 930 (2009).
- 6. Z. Wu, J. B. Neaton, and J. C. Grossman, *Phys. Rev. Lett.*, **100**: 246804 (2008).
- 7. P. Madras, E. Dailey, and J. Drucker, Nano Lett., 9: 3826 (2009).
- 8. O. S. Martinez, D. Reyes-Coronado, and X. Mathew, Proc. SPIE 7409. Thin Film Solar Technology (August 20, 2009), 74090V.
- L. A. Kosyachenko, X. Mathew, O. L. Maslyanchuk, T. I. Mykytyuk, I. M. Fodchuk, and V. V. Kulchynsky, *Solar Energy*, 116: 399 (2015).
- R. Dhere, K. Ramanathan, J. Scharf, H. Moutinho, B. To, A. Duda, and R. Noufi, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference (7-12, May 2006), vol. 1, p. 546.
- 11. C. Sah, R. Noyce, and W. Shockley, *Proceedings of the IRE*, **46**: 1228 (1957).
- L. A. Kosyachenko, O. L. Maslyanchuk, V. V. Motushchuk, and
 V. M. Sklyarchuk, Solar Energy Materials & Solar Cells., 82: 65 (2004).
- M. Gloeckler, A. L. Fahrenbruch, and J. R. Sites, Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (18 May, 2003, Osaka, Japan), vol. 1, p. 491.
- 14. T. A. Gessert, W. K. Metzger, P. Dippo, S. E. Asher, R. G. Dhere, and M. R. Young, *Thin Solid Films*, **517**: 2370 (2009).
- 15. L. A. Kosyachenko, O. L. Maslyanchuk, V. V. Motushchuk, and
- V. M. Sklyarchuk, Solar Energy Materials & Solar Cells, 82: 65 (2004).
- L. A. Kosyachenko, A. I. Savchuk, and E. V. Grushko, *Thin Solid Films*, 517: 2386 (2009).
- 17. S. M. Sze and K. Ng. Kwok, *Physics of Semiconductor Devices* (New Jersey: Wiley-Interscience: 2006).

Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsyubynsky Str., 58012 Chernivtsi, Ukraine

¹ Fig. 1. Optical transmission spectra at room temperature (a) and calculation of band gap E_g (δ) by Cd_{0.92}Mg_{0.08}Te layer absorption edge. ² Fig. 2. Current density (a) and differential resistance (δ) dependences on applied voltage on

² Fig. 2. Current density (a) and differential resistance (δ) dependences on applied voltage on CdS/Cd_{0.92}Mg_{0.08}Te heterostructure.

³ Fig. 3. Measured quantum efficiency spectra of $CdS/Cd_{0.92}Mg_{0.08}Te$ and CdS/CdTe solar cells (circles and squares, respectively) in comparison with calculation results (solid lines).

PACS numbers: 68.08.Bc, 81.07.Pr, 81.20.Fw, 82.35.Gh, 82.35.Lr, 82.35.Np, 84.60.Jt

Перспектива використання в сонячній енергетиці Ті-вмісних епоксиуретанових композитів

Л. М. Ященко¹, Л. О. Воронцова¹, Т. Т. Алексєєва¹, Т. В. Цебрієнко¹, Л. П. Стебленко², А. М. Курилюк², О. О. Бровко¹

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, 02160 Київ, Україна ²Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, 01601 Київ, Україна

Золь-ґель-методом синтезовано титановмісні епоксиуретанові олігомери (Ті-ЕУО) з різним вмістом політитаноксиду (-ТіО₂-)_n, на основі яких одержано епоксиуретанові полімери (Ті-ЕУ) ангідридного тверднення. Методом світлової мікроскопії визначено, що зразки полімерних плівок прозорі та гомогенні. Введення політитаноксиду в структуру епоксиуретанового полімеру збільшує гідрофобність і зменшує водопоглинення, підвищує твердість та адгезію. Дослідження оптичних характеристик Ті-ЕУ-полімерів показало, що введення малих добавок політитаноксиду приводить до значного збільшення коефіцієнта світло пропускання, — з 59% для вихідного епоксиуретану до 88% для Ті-ЕУ, — та зсуву його спектральної залежности в короткохвильову область, що дає перспективу використання їх як захисних оптично прозорих покриттів кремнійових сонячних елементів (СЕ). Вивчення електрофізичних характеристик структури «сонячний кремній + Ті-ЕУ» засвідчило факт істотного зростання часу життя нерівноважних носіїв заряду при нанесенні покриттів, що вказує на перспективу та можливість підвищення ефективности СЕ.

By means of the sol-gel method, titanium-containing epoxyurethane oligomers (Ti-EUO) with different content of polytitanium oxide $(-TiO_2-)_n$ are synthesized. Based on them, the anhydride curing epoxy urethane polymers (Ti-EU) are obtained. As determined by means of the light microscopy method, the samples of polymer films are transparent and homogeneous. The introduction of polytitanium oxide into the structure of the epoxy urethane polymer increases hydrophobicity and reduces water absorption, increases the hardness and adhesion. Investigation of the optical

747

characteristics of Ti-EU polymers has shown that the introduction of small additions of polytitanium oxide leads to a significant increase in the light transmittance from 59% for the initial epoxyurethane to 88% for Ti-EU, and to the shift of its spectral dependence to the short-wave region that gives the prospect of their using as protective optically-transparent coatings for silicon solar cells (SE). The study of the electrophysical characteristics of the 'solar-Si + Ti-EU' structure has shown that the lifetime of nonequilibrium charge carriers increases significantly for coated solar-Si, indicating the prospect and the opportunity of increasing the efficiency of the SE.

Золь-гель-методом синтезированы титансодержащие эпоксиуретановые олигомеры (Ti-ЭУО), содержащие разное количество полититаноксида (-TiO₂-), и на их основе получены эпоксиуретановые полимеры (Ti-ЭУ) ангидридного отвердения. Методом световой микроскопии установлено, что образцы полимерных плёнок прозрачные и гомогенные. Введение полититаноксида в структуру эпоксиуретанового полимера увеличивает гидрофобность и уменьшает водопоглощение, повышает твёрдость и адгезию. Исследование оптических характеристик Ti-ЭУполимеров показало, что введение малых добавок полититаноксида приводит к значительному повышению коэффициента светопропускания — от 59% для исходного эпоксиуретана до 88% для Ti-ЭУ, а также сдвигу его спектральной зависимости в коротковолновую область, что дает перспективу их использования в качестве защитных оптически прозрачных покрытий кремниевых солнечных элементов (СЭ). Изучение электрофизических характеристик структуры «солнечный кремний + Ti-ЭУ» показало существенное возрастание времени жизни неравновесных носителей заряда при нанесении покрытий, что свидетельствует о перспективе и возможности повышения эффективности CЭ.

Ключові слова: золь-ґель-метод, епоксиуретанові композити, сонячний кремній, твердість, змочуваність, світлопропускання, електрофізичні характеристики.

Key words: sol-gel method, epoxyurethane composites, solar-Si, hardness, wettability, light transmission, electrophysical characteristics.

Ключевые слова: золь-гель-метод, эпоксиуретановые композиты, солнечный кремний, твёрдость, смачиваемость, светопропускание, электрофизические характеристики.

(Отримано 3 червня 2019 р.)

1. ВСТУП

Сьогодні науковці інтенсивно досліджують можливості використання в різних галузях гібридних органо-неорганічних матерія-

лів як захисних, термореґулювальних та оптично прозорих покриттів [1–3]. Науковий інтерес до таких матеріялів зумовлений поєднанням у них переваг органічних полімерів (еластичности, малої ваги, хорошої ударостійкости) з такими неорганічних оксидів (твердістю, хемічною стабільністю, прозорістю), що поліпшує загальні властивості гібридних полімерів, такі як стійкість до подряпин і стирання, термічна стабільність тощо. Водночас шляхом зміни складу композиції ці властивості можна легко реґулювати, враховуючи умови конкретного застосування [4–7]. Зокрема, захисні оптично прозорі покриття на основі наповнених полімерів уможливлюють істотно подовжити термін служби та підвищити ефективність напівпровідникових сонячних елементів (СЕ) [8, 9].

Зважаючи на розширення застосування СЕ, актуальною є синтеза нових гібридних полімерів з відповідними показниками оптичних характеристик для використання їх як захисних покриттів від впливу зовнішніх дестабілізаційних чинників різного походження.

Зауважимо, що в синтезі наповнених полімерів однією з найбільш важливих і актуальних проблем є введення наповнювача та його рівномірний розподіл у полімерній матриці. Формування наповнювача золь-ґель-методом у реакційній суміші (*in situ*) забезпечує гомогенне перемішування та просте реґулювання умов реакції однорідно дисперґованого неорганічного компонента в органічній полімерній матриці, що запобігає утворенню аґломератів, які, зокрема, призводять до пониження механічних характеристик та оптичної прозорости композита [10–12].

Одержана раніше золь-ґель-методом оптично прозора Si-вмісна епоксиуретанова композиція виявилася перспективною як захисне покриття кремнійових СЕ щодо підвищення їхньої ефективности [13] та запобігання деґрадації за функціонування в умовах впливу магнетного поля [14] та рентґенівського випромінення [15]. Значний інтерес представляють гібридні органо-неорганічні нанокомпозити з різноманітними модифікаціями політитаноксиду, що мають унікальні властивості: оптичні, електричні, хемічні та ін.

Авторами [16] було одержано епоксидні/ TiO_2 гібридні плівки синтезою дигліцидилового ефіру бісфенолу А з ізоціанатопропілтриетоксисиланом як зшивальним аґентом, з додаванням сформованого золь-ґель-методом колоїдного розчину TiO_2 та подальшим ствердінням метилгексагідрофталевим ангідридом. Методом диференційної сканувальної калориметрії показано, що температура склування та термостабільність гібридних матеріялів підвищувалися зі збільшенням вмісту TiO_2 . Прозорість гібридних тонких плівок була вищою за 90%, а значення коефіцієнта заломлення (за довжини хвилі у 633 нм) зросло від 1,450 до 1,638 зі збільшенням вмісту TiO_2 від 0 до 50 мас.%. Одержані матеріяли демонструють низьку гігроскопічність при високій вологості навколишнього середовища.

В роботі [17] наночастинки TiO_2 , сформовані золь-ґельметодом, були дисперґовані безпосередньо в полімері на основі епоксидної смоли та метилгексагідрофталевого ангідриду. Одержані гібридні полімери з додаванням золю TiO_2 в кількості 10–90 мас.% характеризуються високим коефіцієнтом пропускання у видимому діяпазоні (більше 90%). Цей нанокомпозитний матеріял може використовуватися як оптичне покриття з високим показником заломлення, проте при введенні більше 30 мас.% золю TiO₂ на його поверхні з'являються тріщини.

Авторами [18, 19] одержано титановмісні взаємопроникні полімерні сітки (ВПС) на основі титановмісного кополімеру та політитаноксиду, синтезованого золь-ґель-методом. Методом оптичної спектрофотометрії встановлено, що одержані зразки титановмісних ВПС, незалежно від способу введення титану, демонструють високу оптичну прозорість зі значеннями коефіцієнта світлопропускання в межах 89-91% ($\lambda = 650$ нм).

В даній роботі як полімерна матриця використані епоксиуретанові олігомери, які характеризуються комплексом унікальних властивостей в результаті поєднання в їхній молекулярній структурі гнучких уретанових блоків та активних функціональних епоксидних груп. Тому в синтезі титановмісної епоксиуретанової композиції з очікуваною високою прозорістю політитаноксид викликає практичний інтерес як наповнювач, тим паче, що, згідно з [20, 21], навіть його низький вміст у полімерній матриці здатен поліпшити механічні характеристики та підвищити термостабільність полімерного матеріялу.

Мета роботи полягала в одержанні композицій для захисних оптично прозорих покриттів на основі Ті-вмісних епоксиуретанових олігомерів ангідридного тверднення з ультрамалим вмістом політитаноксиду ($-\text{TiO}_2-$)_n, синтезованого золь-ґель-методом в середовищі поліоксипропіленгліколю (ПОПГ), дослідженні їхніх властивостей і вивченні перспектив використання в сонячній енергетиці для підвищення ефективности СЕ.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Об'єктами дослідження в даній роботі були вихідний епоксиуретановий олігомер (ЕУО), титановмісні ЕУО (Ті–ЕУО), що включають політитаноксид ($-\text{TiO}_2-$)_n, та епоксиуретанові полімери на їхній основі (ЕУ, Ті–ЕУ).

Синтезу вихідного ЕУО здійснювали в дві стадії: 1 — синтеза

форполімеру при взаємодії поліоксипропіленгліколю (ПОПГ ММ-1000) та толуїлендіізоціанату (суміш ізомерів 2,4- і 2,6-ТДІ — 80/20 мас.%) при мольному співвідношенні 1:2; 2 — введення в одержаний форполімер епоксидіанової смоли ЕД-20 при співвідношенні NCO:OH = 1:2. Реакцію вели до утворення ЕУО зі вмістом NCO-груп у 0%.

Синтезу неорганічної складової проводили золь-ґель-методом за реакцією гідроліза-конденсація ізопропоксиду титану Ti(OPrⁱ)₄ в середовищі ПОПГ при співвідношенні Ti(OPrⁱ)₄:H₂O = 1:2, за температури у 25°С та при постійному перемішуванні протягом 5 годин з подальшим витримуванням протягом 48 годин. Як каталізатор гідролізи використовували соляну кислоту (pH \cong 1,5–2,0). Після закінчення реакції ПОПГ зі сформованим золем вакуумували протягом 5 годин за температури у 90°С та вакууму у 0,2 мм рт. ст. для видалення побічних продуктів.

Для синтези Ті-ЕУО до ПОПГ зі сформованим золем послідовно вводили розрахункову кількість 2,4-, 2,6-ТДІ (для синтези форполімеру) та епоксидний олігомер ЕД-20 (для синтези наповненого епоксиуретанового олігомеру).

Вміст політитаноксиду в Ті–ЕУО в перерахунку на $\rm TiO_2$ становив 0,005 і 0,02 мас.%.

Титановмісні епоксиуретанові полімери (Ті-ЕУ) одержували при змішуванні Ті-ЕУО із затверджувачем (ізо-метилтетрагідрофталевим ангідридом (і-МТГФА)) і пришвидшувачем тверднення (2,4,6-трис-(N, N-диметиламінометил)фенолом (УП-606/2)); композиції виливали на скляну підкладинку, попередньо змащену антиадгезивом. Тверднення композицій проводили в ступеневому режимі: 1 год. — 80° С + 2 год. — 100° С + 2 год. — 125° С. Кінетику формування Ті-ЕУО досліджували, використовуючи метод інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії з Фур'є-перетвором. Спектри зразків, нанесених тонким шаром на поверхню пластини КВг, реєстрували через певні проміжки часу на ІЧ-спектрофотометрі «Тепzor 37» фірми Brucker Optics (Німеччина) в діяпазоні частот від 4000 до 400 см⁻¹.

Для аналізи характеру розподілу політитаноксиду в полімерній матриці застосовано метод світлової мікроскопії. Зразки плівок Ті-ЕУ досліджували за допомогою оптичного мікроскопа МБИ-6 в прохідному світлі за збільшення $\times 2250$ (об'єктив з числовою апертурою A = 1,25, роздільча здатність $R \cong 300$ нм).

Розглядаючи одержані Ті-ЕУО як основу для захисних покриттів, були досліджені зразки плівок Ті-ЕУ шляхом аналізи різних властивостей, таких як твердість, змочуваність, адгезійна міцність, оптичні та термічні властивості, водопоглинення.

Дослідження гідрофобности Ті-ЕУ проводили за допомогою вимірювання статичного контактного кута змочування води θ_p методом «крапля на пластину» [22], використовуючи горизонтальний мікроскоп МГ. За допомогою цифрової камери-окуляра MDC-320 одержували мікросвітлини п'ятьох капель після досягнення ними рівноважної форми. Одержані знімки обробляли за допомогою програмного пакета оброблення зображень ImageJ [23]. Значення контактних кутів змочування було обчислено за допомогою алґоритму DropSnake [24], реалізованому в плагіні Drop Shape Analysis. Вільну поверхневу енергію епоксиуретанових поверхонь було розраховано за допомогою рівняння Юнґа:

$$\gamma_m = \gamma_n (1 + \cos \Theta),$$

де γ_m — поверхнева енергія твердого тіла, γ_p — поверхнева енергія рідини, соз Θ — косинус крайового кута змочування рідини поверхні твердого тіла.

Методом спектрофотометрії досліджували оптичні властивості ЕУ та Ті-ЕУ плівок товщиною у 0,6 мм. Спектри пропускання знімали на спектрофотометрі Shimadzu UV-2401PC з приставкою ISR-240A. Спектри знімали в діяпазоні частот від 800 до 240 нм з товщиною щілини у 5 нм. Як білий стандарт використовували BaSO₄, запресований вручну.

Водопоглинення оцінювали за динамікою зміни ваги зразків Ті-ЕУ, занурених у воду, через певні проміжки часу до повного насичення.

Твердість зразків Ті-ЕУ досліджували методом визначення твердости за олівцевою шкалою (pencil test method) згідно з ASTM D-3363-00. Для експерименту використовували олівці Koh-I-Noor (Чехія).

Рівень адгезії покриття до алюмінійової фолії, яку використовували як модельну підкладинку, визначали методом решітчастих надрізів згідно з ASTM D 3359-В. Для цього на алюмінійову фолію наносили ЕУ- та Ті-ЕУ-покриття товщиною у 0,5 мм та тверднули (режим тверднення наведений вище). Після тверднення робили паралельні та перпендикулярні надрізи, внаслідок чого утворювалися надрізи сітчастого виду. Адгезію оцінювали за ступенем відшарування полімерного покриття від фолії від 4 до 1 бала.

Захисна функція полімерної композиції щодо СЕ визначалася дослідженням за допомогою конденсаторного методу [25] кінетики спаду фото-ерс у зразках базових кристалів кремнію «сонячної» якости (s-Si) — вихідних і з нанесеним на поверхню пластин s-Si Ti-EУ-покриттям. В роботі використано кристали s-Si, леґовані Бором до питомого опору у 5 Ом см, які мали кристалографічну орієнтацію поверхні {100}. За кінетичними залежностями спаду фото-ерс розраховувалися короткотривала (τ_1) та довготривала (τ_2) компоненти спаду, що відповідають часу життя нерівноважних носіїв заряду на поверхні та в приповерхневій області зразків *s*-Si.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Титановмісні ЕУО одержували з використанням ПОПГ з різним вмістом політитаноксиду $(-\text{TiO}_2-)_n$ у три етапи, кожен з яких підтверджений даними ІЧ-спектроскопії. На першому етапі проводили синтезу неорганічної складової золь-ґель-методом за реакцією гідроліза-конденсація ізопропоксиду титану Ti(OPrⁱ)₄ в середовищі ПОПГ, особливості формування якого детально вивчено в роботі [26]. Проведені авторами дослідження показали, що в процесі золь-ґель-синтези утворюється політитаноксид розгалуженої структури. Окрім цього, при формуванні Ti-вмісних ПОПГ перебігають як реакція переетерифікації з утворенням Tiвмісного поліефіру за рахунок реакції нуклеофільного заміщення непрогідролізованих ізопропоксидних груп гідроксильними групами ПОПГ, так і утворення комплексних сполук.

На основі одержаних ПОПГ з політитаноксидом через стадію формування форполімеру було синтезовано титановмісні епоксиуретанові олігомери (Ті-ЕУО). Формування форполімеру відбувалося при введенні ТДІ в титановмісний ПОПГ, що підтверджується даними спектральних досліджень (спектри не наводяться). В ІЧ-спектрах спостерігається зменшення інтенсивности смуги поглинання при 2270 см⁻¹, віднесеної до NCO-груп, поява смуги при 1732 см⁻¹, характерної для уретанової групи, та формування C = O- і N-H-смуг уретанових груп при 1630–1680 см⁻¹ і 1518– 1581 см⁻¹ відповідно.

Одночасно з методом IЧ-спектроскопії досліджували кінетику формування форполімерів (рис. 1). Показано, що $(-\text{TiO}_2-)_n$ виступає як каталізатор реакції уретаноутворення.

Далі до форполімеру вводили епоксидну смолу ЕД-20. Реакцію контролювали методом ІЧ-спектроскопії. Зникнення смуги поглинання при 2270 см⁻¹, віднесеної до NCO-груп, підтверджує реакцію між уретановими групами форполімеру та вторинними гідроксильними групами ЕД-20.

За результатами дослідження методом світлової мікроскопії одержано зразки прозорих і гомогенних плівок Ті-ЕУ без видимих включень, що свідчить про відсутність у полімерній матриці аґреґатів політитаноксиду, розміри яких близькі або перевищують межу розріжнення $R \cong 300$ нм оптичної системи мікроскопа. До того ж, відомо [27], що, як правило, полімерна композитна плівка є оптично прозорою, коли неорганічні включення мають розміри, значно менші, ніж 200 нм.



Рис. 1. Конверсія ізоціанатних груп у процесі формування форполімеру: 1 — вихідний форполімер; 2 — форполімер на основі титановмісного ПОПГ з 0,02 мас.% TiO₂.¹

При вивченні адгезійних властивостей було встановлено наступні особливості.

Як видно з таблиці 1, зі збільшенням вмісту TiO_2 адгезія до алюмінійової поверхні зростає від 3 балів до 1. Результати проведення решітчастих надрізів дуже схожі для всіх типів титановмісних покриттів — краї надрізів і місця їхніх перетинів не мають видимих слідів руйнування або відшарування, що свідчить про високу адгезію покриттів до підкладинок.

Результати визначення твердости зразків плівок за олівцевою шкалою наведено в табл. 1. При порівнянні твердости вихідного ЕУ з Ті-ЕУ спостерігається її значне підвищення за рахунок утворення Ті-О-Ті-зв'язків, що забезпечує збільшення ковалентних зв'язків в ЕУ, внаслідок чого поліпшуються механічні властивості.

Гідрофобність титановмісного епоксиуретанового покриття оцінювали за значеннями статичного кута змочування поверхні водою. Значення контактних кутів, яких було засновано на п'ятьох вимірах, проведених у п'ятьох різних точках поверхні плівки (що доводить однорідність поверхні), та розраховану вільну поверхневу енергію епоксиуретанового покриття наведено в табл. 1 і на рис. 2. Як видно з таблиці 1, наявність наповнювача привела до збільшення значення контактного кута — з 63,0° (вихідний ЕУ) до 74,5° (із 0,005% TiO₂) та 81,6° (із 0,02% TiO₂), що вказує на підвищення гідрофобности поверхні покриття при збільшенні вмісту наповнювача. Відповідно, поверхнева енергія зменшилася

№	Кількість TiO ₂ , %	Контактний кут Θ , °	<i>g</i> _m , мДж/м²	Твердість	Адгезія, бали	Водопоглинення, %
1	0	63,0	52,34	$2\mathrm{H}$	3	1,26
2	0,005	74,5	45,62	$5\mathrm{H}$	1	0,3
3	0,02	81,6	41,26	$5\mathrm{H}$	1	0,5

ТАБЛИЦЯ 1. Властивості плівок ЕУ та Ті-ЕУ.²



Рис. 2. Зображення міряння кута контакту з водою Ті-ЕУ плівок.³

з 52,34 (ЕУ) до 45,62 мДж/м² (із 0,005% ТіО₂) та 41,26 мДж/м² (із 0,02% ТіО₂).

Проведено дослідження щодо водопоглинення наповнених епоксиуретанових плівок (табл. 1). Як видно, водопоглинення вихідного епоксиуретану складає 1,26%. Введення ультрамалої кількости політитаноксиду приводить до помітного зменшення (0,3– 0,5%) водопоглинення. Це може бути пов'язано зі взаємною фізичною взаємодією між органічною матрицею та неорганічним наповнювачем, що приводить до меншої доступности кисневих груп для взаємодії з водою. Подібне спостереження вказує на вплив наповнювача щодо зменшення водопоглинення титановмісними епоксиуретановими плівками.

Передбачаючи використання Ті-ЕУ як захисних оптично прозорих покриттів, визначали їхню оптичну прозорість. На рисунку 3 наведено спектри світлопропускання, а в табл. 2 — значення коефіцієнта світлопропускання (T) плівок ЕУ та Ті-ЕУ за довжини хвилі $\lambda = 540$ нм. Для зразків плівок вихідного ЕУ значення коефіцієнта світлопропускання становить 59%, а при введенні від 0,005 до 0,02 мас.% ТіО₂ його значення для зразків плівок Ті-ЕУ зростає до 88 та 86% відповідно.

Також для Ti-EУ наявне зміщення спектральної залежности коефіцієнта світлопропускання в короткохвильову область.

Окрім взаємодії Ті-вмісних покриттів з алюмінійовою поверхнею, яка розглядалась як модельна, в роботі досліджувались особливості впливу цих покриттів на властивості *s*-Si підкладинки, яка використовується в СЕ. Дослідження електрофізичних хара-



Рис. 3. Спектри пропускання плівок Ті-ЕУ: 1 = 0, 2 = 0,005, 3 = 0,02 мас.% ТіО₂.⁴

ТАБЛИЦЯ 2. Оптичні характеристики плівок ЕУ та Ті-ЕУ при $\lambda = 540$ нм.⁵

ТіО ₂ , мас.%	<i>T</i> , %
0	59
0,005	88
0,02	86

ктеристик зразків s-Si з покриттями здійснювали з використанням кінетичних залежностей спаду фото-ерс. Обчислення, проведені на основі цих залежностей, показали, що нанесення на поверхню пластин s-Si композитного Ti-EУ-покриття (0,02% TiO₂) привело до істотного зростання короткотривалої та довготривалої компонент спаду фото-ерс, а отже, до зростання часу життя носіїв заряду як на поверхні, так і в приповерхневій області: τ_1 зростає від 5 µs до 25 µs, τ_2 — від 100 µs до 400 µs. Тобто значення параметра τ_1 зростає на 400%, а параметра τ_2 — на 300%. Слід зазначити, що нанесення на поверхню s-Si вихідного EУпокриття приводить до того, що τ_1 зростає на 86%, а τ_2 — на 36%. Таким чином, при нанесенні на поверхню s-Si Ti-EУпокриттів створюється можливість одержання істотних позитивних результатів з точки зору перспектив практичного використання їх.

Для розуміння одержаних у нашій роботі результатів слід звернутися до такого поняття як поверхневі явища [28]. Поверхневі явища виникають на межі поділу двох фаз з різними фізикомеханічними властивостями, у нашому випадку — напівпровідник-полімерне покриття.

Загальний підхід до розгляду поверхневих явищ полягає в тому, що поверхня вважається макроскопічним дефектом, який порушує періодичність потенціялу в кристалі. Внаслідок цього виникають локальні поверхневі електронні стани (ПЕС) в межах забороненої зони.

Збільшення т при нанесенні полімерних покриттів на поверхню *s*-Si може бути пов'язано з пасивацією поверхні кремнію, яка зменшує на поверхні кількість ПЕС.

Вміст ТіО₂-компоненти в ЕУ-покритті поліпшує адгезійні, а відтак і пасивувальні властивості покриттів. Методи пасивації поверхні, яким приділялась увага і в нашій роботі, вивчаються в галузі науково-технічних досліджень СЕ [29–31] та спрямовані на з'ясування причин деґрадації напівпровідникових приладів і нестабільности їхніх параметрів, які пов'язані з поверхневими явищами.

Ймовірно, наявність гібридного Ті–ЕУ-покриття сприяє зменшенню кількости поверхневих електронних станів, які можуть виступати потенційними центрами рекомбінації носіїв заряду, а відтак свідчить про ефективність його захисної функції.

4. ВИСНОВКИ

У даній роботі було синтезовано титановмісні епоксиуретанові олігомери, сформовані через синтезу політитаноксиду $(-\text{TiO}_2-)_n$ золь-ґель-методом *in situ* в середовищі поліоксипропіленгліколю з подальшим введення епоксидної смоли ЕД-20, на основі яких одержано полімери ангідридного тверднення. Методом ІЧспектроскопії показано, що політитаноксид виступає як каталізатор реакції уретаноутворення при формуванні форполімерів. Показано, що введення малих добавок політитаноксиду значно поліпшує властивості полімерів: збільшує їхню гідрофобність і зменшує водопоглинення, підвищує твердість з 2*H* до 5*H* за олівцевою шкалою й адгезію до алюмінійової поверхні.

Спостерігається істотне підвищення значення коефіцієнта світлопропускання, — з 59% до 88%, — для титановмісних епоксиуретанів; при цьому його спектральна залежність зсувається в короткохвильову область, що співвідносне зі спектральною чутливістю кремнійових СЕ. Виявлено, що наявність на поверхні пластин *s*-Si гібридного епоксиуретанового покриття приводить до зростання часу життя нерівноважних носіїв заряду. Останнє співвідноситься з пасивувальною функцією використаних у роботі покриттів, що зводиться до зменшення кількости поверхневих електронних станів, які виступають потенційними центрами рекомбінації носіїв. Таким чином, за своїми властивостями Ті-

вмісні епоксиуретанові полімери є перспективним матеріялом для використання як захисні оптично прозорі покриття, зокрема, для підвищення ефективности кремнійових фотоелектричних перетворювачів, які, згідно з аналізою літературних даних, в досяжному майбутньому займатимуть великий сеґмент індустрії сонячних елементів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

- Functional Polymer Coatings: Principles, Methods, and Applications (Eds. L. Wu and J. Baghdachi) (John Wiley & Sons: 2015).
- 2. G. Malucelli, *Coatings*, **6**, No. 1: 10(2016); https://doi.org/10.3390/coatings6010010.
- 3. M. Sangermano and M. Messori, *Polymer Nanocomposite Coatings* (CRC Press: 2016), Ch. 4.
- 4. Organic-Inorganic Hybrid Nanomaterials (Eds. S. Kalia and Y. Haldorai) (Switzerland: Springer: 2015).
- 5. R. B. Figueira, C. J. R. Silva, and E. V. Pereira, *Journal of Coatings Technology and Research*, **12**, No. 1: 1 (2015); doi:10.1007/s11998-014-9595-6.
- S. Li, L. M. Meng, M. S. Toprak, D. K. Kim, and M. Muhammed, Nano Reviews, 1: 5214 (2010); doi: 10.3402/nano.v1i0.5214.
- H. Beneš, J. Galy, J. F. Gérard, J. Pleštil, and L. Valette, Journal of Applied Polymer Science, 125, No. 2: 1000(2012); https://doi.org/10.1002/app.36296.
- 8. G. Griffini and S. Turri, Journal of Applied Polymer Science, 133, No. 11: 43080 (2016); https://doi.org/10.1002/app.43080.
- S. Gupta, P. C. Ramamurthy, and G. Madras, *Polymer Chemistry*, 2, No. 1: 221 (2011); doi: 10.1039/C0PY00270D.
- S. Pandey and S. B. Mishra, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 59, No. 1: 73 (2011); doi: 10.1007/s10971-011-2465-0.
- F. Bondioli, M. E. Darecchio, A. S. Luyt, and M. Messori, *Journal of Applied Polymer Science*, 122, No. 3: 1792 (2011); https://doi.org/10.1002/app.34264.
- 12. A. Serra, X. Ramis, and X. Fernández-Francos, *Coatings*, 6, No. 1: 8 (2016); https://doi.org/10.3390/coatings6010008.
- L. P. Steblenko, O. O. Korotchenkov, A. O. Podolyan, T. T. Todosiychuk, L. M. Yashchenko, A. N. Kuryliuk, D. V. Kalinichenko, Yu. L. Kobzar, L. O. Voronzova, O. M. Krit, and S. M. Naumenko, Sposib Pokrashchennya Elektrofizychnykh Kharakterystyk Sonyachnykh Elementiv (Patent 110584. 2016) (in Ukrainian); Л. П. Стебленко, O. O. Коротченков, А. О. Подолян, T. T. Тодосійчук, Л. М. Ященко, А. Н. Курилюк, Д. В. Калініченко, Ю. Л. Кобзар, Л. О. Воронцова, О. М. Кріт, С. М. Науменко, Cnoció nokращення електрофізичних характеристик сонячних елементів (Патент 110584. 2016); http://uapatents.com/4-110584-sposib-pokrashhennyaelektrofizichnikh-kharakteristik-sonyachnikh-elementiv.html.
- L. P. Steblenko, O. A. Korotchenkov, A. A. Podolyan, L. M. Yashchenko, D. V. Kalinichenko, A. N. Kuryliuk, Yu. L. Kobzar, A. N. Gorbatenko, A. N. Krit, and S. N. Naumenko, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 7, No. 2: 02025 (2015);

 $https://jnep.sumdu.edu.ua/download/numbers/2015/2/articles/en/jnep_eng _2015_V7_No2_02025_Steblenko.pdf.$

ПЕРСПЕКТИВА ВИКОРИСТАННЯ В СОНЯЧНИЙ ЕНЕРГЕТИЦІ КОМПОЗИТІВ 759

- L. P. Steblenko, A. A. Podolyan, L. N. Yashchenko, D. V. Kalinichenko, A. N. Kuryliuk, Yu. L. Kobzar, L. A. Voronzova, V. N. Kravchenko, S. N. Naumenko, and A. N. Krit, *Springer Proceedings in Physics*, 195: 283 (2017); https://doi.org/10.1007/978-3-319-56422-7_20.
- Y. Yu, Y. C. Rao, and C. C. Chang, *Thin Solid Films*, 546: 236 (2013); http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.05.038.
- J. L. H. Chau, C. T. Tung, Y. M. Lin, and A. K. Li, *Materials Letters*, 62, No. 19: 3416 (2008); https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.02.058.
- T. T. Alekseeva, I. S. Martynyuk, N. V. Babkina, and G. Y. Menzheres, *Glass Physics and Chemistry*, 40, No. 1: 17 (2014); doi: 10.1134/S1087659614010039.
- T. V. Tsebrienko, T. T. Alekseeva, N. V. Babkina, and N. V. Yarovaya, J. Advanced Engineering, Management and Science, 3, No. 3: 226 (2017); https://dx.doi.org/10.24001/ijaems.3.3.13.
- D. Pinto, L. Bernardo, A. Amaro, and S. Lopes, Construction and Building Materials, 95: 506 (2015); https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.124.
- P. K. Ghosh, A. Pathak, M. S. Goyat, and S. Halder, Journal of Reinforced Plastics and Composites, 31, No. 17: 1180 (2012); https://doi.org/10.1177/0731684412455955.
- V. F. Babich, L. N. Perepelitsina, A. L. Tolstov, and Yu. S. Lipatov, *Kauchuk i Rezina*, No. 4: 7 (2005) (in Russian); В. Ф. Бабич, Л. Н. Перепелицына, А. Л. Толстов, Ю. С. Липатов, *Каучук и резина*, 4: 7 (2005).
- C. A. Schneider, W. S. Rasband, and K. W. Eliceiri, *Nature Methods*, 9, No. 7: 671 (2012); https://doi.org/10.1038/nmeth.2089.
- A. F. Stalder, G. Kulik, D. Sage, L. Barbieri, and P. Hoffmann, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 286, Nos. 1-3: 92 (2006); doi:10.1016/j.colsurfa.2006.03.008.
- 25. C. Munakata, S. Nishimatsu, N. Honma, and K. Yagi, Japanese Journal of Applied Physics, 23, No. 11: 1451 (1984); doi:10.1143/jjap.23.1451.
- 26. T. V. Tsebryenko, T. T. Alekseeva, H. Ya. Menzheres, and S. N. Ostapiuk, Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal, 82, No. 10: 96 (2016) (in Russian);
 T. В. Цебриенко, Т. Т. Алексеева, Г. Я. Менжерес, С. Н. Остапюк, Укр. хим. журнал, 82, No. 10: 96 (2016).
- 27. L. C. Sawyer, D. T. Grubb, and G. F. Meyers, *Polymer Mmicroscopy* (Springer Science & Business Media: 2008).
- 28. H. P. Peka and V. I. Strikha, Poverkhnevi ta Kontaktni Yavyshcha u Napivprovidnykakh (Kyiv: Lybid: 1992) (in Ukrainian); Г. П. Пека,
 В. І. Стріха, Поверхневі та контактні явища у напівпровідниках (Київ: Либідь: 1992).
- R. S. Bonilla, B. Hoex, P. Hamer, and P. R. Wilshaw, *Phys. Status Solidi A*, 214, No. 7: 1700293 (2017); https://doi.org/10.1002/pssa.201700293.
- A. F. Thomson and K. R. McIntosh, Prog. Photovoltaics Res. Appl., 20, No. 3: 343 (2012); https://doi.org/10.1002/pip.1132.
- B. Liao, B. Hoex, A. G. Aberle, D. Chi, and C. S. Bhatia, *Appl. Phys. Lett.*, 104, No. 25: 253903 (2014); https://doi.org/10.1063/1.4885096.

¹Institute of Macromolecular Chemistry, N.A.S. of Ukraine, 48, Kharkivske Shose,

UA-02160 Kyiv, Ukraine

²Taras Shevchenko National University of Kyiv,

- ¹ Fig. 1. Conversion of isocyanate groups in the process of prepolymer formation: 1—initial prepolymer; 2—prepolymer based on titanium-containing POPG with 0.02 wt.% TiO₂. ² TABLE 1. Properties of EU and Ti–EU films. ³ Fig. 2. Water contact-angle measurement images of Ti–EU films. ⁴ Fig. 3. Transmittance spectra of Ti–EU films: 1—0, 2—0.005, 3—0.02 wt.% TiO₂. ⁵ TABLE 2. Optical characteristics of EU and Ti–EU films at $\lambda = 540$ nm.

^{64/13,} Volodymyrska Str., UA-01601 Kyiv, Ukraine
© 2019 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 61.41.+e, 64.60.ah, 65.80.+n, 66.70.Hk, 66.70.Lm, 82.35.Lr, 82.35.Np

Simulation of Thermal Conductivity of Polymer Nanocomposites, Using Models Based on Thermal-Electrical Analogy

E. A. Lysenkov

Petro Mohyla Black Sea National University, 10, 68 Desantnykiv Str., UA-54003 Mykolayiv, Ukraine

Some theoretical models of thermal conductivity of the polymeric nanocomposites based on thermoelectric analogy are proposed, and their accordance with experimental results are analysed for the polymer-carbon nanotubes (CNT) systems. The specificity of thermal conductivity of the polymer-CNT systems chosen for modelling is in the presence of a percolation transition, which is not taken into account by majority of thermalconductivity models. Therefore, using the thermoelectric analogy, we used models that well describe the percolation behaviour of the electrical conductivity of polymer-CNT systems, namely the Bruggeman's model, the Fourier model, and the scaling model, and applied these models to describe the thermal conductivity. As established, a model based on the theory of effective medium (the Bruggeman's model) does not take into account the existence of a percolation threshold at low CNT content and cannot be used for accurate description of experimental data. As discovered, the Fourier model demonstrates a good accordance with an experiment, however, it is applicable only for the systems, in which a large increase of thermal conductivity under reaching the percolation threshold is observed; these are systems with low own conductivity. As shown, the best accordance with experimental data is demonstrated within the scaling model that, besides the percolation threshold, takes into account the structural characteristics of clusters, which are formed by carbon nanotubes.

Запропоновано деякі теоретичні моделі теплопровідности полімерних нанокомпозитів, що базуються на термоелектричній аналогії, та проаналізовано відповідність їх експериментальним результатам для систем полімер-вуглецеві нанотрубки (ВНТ). Особливістю теплопровідности систем полімер-ВНТ, обраних для моделювання, є наявність перколяційного переходу, що більшість моделів теплопровідности не враховує. Тому, ґрунтуючись на термоелектричній аналогії, ми використали моделі, які добре описують перколяційну поведінку електропровіднос-

761

ти систем полімер-ВНТ, а саме, моделі Бруґґемана, Фур'є та скейлінґів модель, і застосували ці моделі для опису теплопровідности. Встановлено, що модель, який ґрунтується на теорії ефективного середовища (модель Бруґґемана), не враховує наявности порогу перколяції за низького вмісту ВНТ і не може використовуватися для точного опису експериментальних даних. Виявлено, що модель Фур'є демонструє гарну відповідність експерименту, проте застосовний лише для систем, для яких спостерігається великий стрибок теплопровідности при досягненні порогу перколяції, тобто систем з низькою власною провідністю. Показано, що найкращу відповідність експериментальним даним демонструє скейлінґів модель, який, окрім порогу перколяції, враховує структурні характеристики кластерів, які формуються з вуглецевих нанотрубок.

Предложены некоторые теоретические модели теплопроводности полимерных нанокомпозитов, основанные на термоэлектрической аналогии, и проанализировано их соответствие экспериментальным результатам для систем полимер-углеродные нанотрубки (УНТ). Особенностью теплопроводности систем полимер-УНТ, выбранных для моделирования, является наличие перколяционного перехода, который большинство моделей теплопроводности не учитывает. Поэтому, основываясь на термоэлектрической аналогии, мы использовали модели, которые хорошо описывают перколяционное поведение электропроводности систем полимер-УНТ, а именно, модели Бруггемана, Фурье и скейлингову модель, и применили эти модели для описания теплопроводности. Установлено, что модель, которая основываются на теории эффективной среды (модель Бруггемана), не учитывает существования порога перколяции при низком содержании УНТ и не может использоваться для точного описания экспериментальных данных. Выявлено, что модель Фурье демонстрирует хорошее соответствие эксперименту, однако применима только для систем, для которых наблюдается большой скачок теплопроводности при достижении порога перколяции, то есть систем с низкой собственной проводимостью. Показано, что наилучшее соответствие экспериментальным данным демонстрирует скейлингова модель, которая, кроме порога перколяции, учитывает структурные характеристики кластеров, формирующихся из углеродных нанотрубок.

Key words: percolation behaviour, polymer nanocomposites, thermal conductivity, carbon nanotubes, thermal-electrical analogy.

Ключові слова: перколяційна поведінка, полімерні нанокомпозити, теплопровідність, вуглецеві нанотрубки, теплоелектрична аналогія.

Ключевые слова: перколяционное поведение, полимерные нанокомпозиты, теплопроводность, углеродные нанотрубки, теплоэлектрическая аналогия.

(Received 22 May, 2019; after revision 26 December, 2019)

1. INTRODUCTION

Polymer nanocomposites filled with carbon nanotubes (CNT) are the subject of intense research over the past years. A great interest in the study of systems of this type is associated with their wide application for the production of polymeric materials with improved functional characteristics [1-3]. As a result of a large number of experimental studies of a variety of polymeric nanocomposites filled with CNT, a number of materials with unique properties have already been obtained due to the combination of polymer and nanofiller characteristics [4, 5]. Most of the polymeric nanocomposites are characterized by percolation behaviour, which manifests itself in the sharp increase in properties when introducing some critical concentrations of filler and is associated with the formation of a percolation cluster. Due to the high thermal conductivity of CNT, which are characterized by highly anisometric forms, nanocomposites on their base also exhibit a high thermal conductivity at small fillings [6].

However, for most of the investigated polymer-CNT systems, no percolation jump is observed [7]. The reason for this is the presence of the boundary thermal resistance between the nanotubes and the polymer matrix, which limits the heat flow in nanocomposites filled with CNT. Nevertheless, there are works where the step-like increase of thermal conductivity is observed when reaching the critical concentrations of filler [6, 8].

Mathematical and computer simulations are widely used to predict the thermal conductivity of polymer nanocomposites, but existing models are not universally versatile and have their limitations. There are a few models, which can describe the percolation increase in the thermal conductivity [6, 9]. However, there are many models, which describe percolation behaviour of electrical conductivity of polymer nanocomposites [10]. As known, two systems are analogous when they are mathematically equivalent, *i.e.*, the governing equations are of the same type, as between diffusion and heat conduction, liquid flow and electric current flow. Therefore, thermal conductivity and electric conductivity are also equivalent [11]. For instance, the analogy between heat and electric conductions has already been used to solve complex steady state and transient heatconduction problems.

Therefore, the purpose of this work is to determine the possibility of use models based on thermal-electrical analogy to describe the experimental data of the thermal conductivity of polymer–CNT systems, for which percolation behaviour is observed. The selection of the optimal model will allow predicting the functional properties of polymer nanocomposite materials filled with CNT.

2. MODELS OF THERMAL CONDUCTIVITY BASED ON THERMAL-ELECTRICAL ANALOGY

Several attempts have been made to predict the thermal conductivity of binary polymer composite systems by applying different theoretical models [12, 13]. However, there is still no such a general model that can be applied to predict accurately the conductivity for all the systems. In this regard, we should consider models well describing the behaviour of the electrical conductivity of polymer-CNT systems and apply these models to simulate the thermal conductivity. According to [14, 15], the most frequently used models for simulating the electrical conductivity of such systems are the Bruggeman's model, the Fourier model, and the scaling model.

2.1. The Modified Bruggeman's Model

To describe the concentration dependence of electrical conductivity of filled heterogeneous composite systems, one can use the basic approaches of the effective medium theory and symmetrical Bruggeman's formula [16]. Using thermal-electrical analogy, Bruggeman's formula in the terms of thermal conductivity can be rewritten as follows:

$$(1-\varphi)\frac{\left(\lambda-\lambda_{m}\right)}{2\lambda+\lambda_{m}}+\varphi\frac{\left(\lambda-\lambda_{f}\right)}{2\lambda+\lambda_{f}}=0, \qquad (1)$$

where λ_{f} , λ_{m} and λ are the thermal conductivities of filler, polymer matrix, and composite, respectively. This equation can be solved by determining λ , and then, we obtain [17]

$$\lambda = \frac{1}{4} \left[\delta + \left(\delta^2 + 8\lambda_m \lambda_f \right)^{\frac{1}{2}} \right], \qquad (2)$$

where $\delta = (3\varphi - 1)\lambda_m + (2 - 3\varphi)\lambda_f$.

Some research [18] showed that there is a smaller deviation between the experimental data and the theoretical value of Bruggeman's model. The thermal conductivities of epoxy/silica, epoxy/alumina, and polyimide/aluminium nitride, based on the experimental data and Bruggeman's model, are in a good agreement when the volume fraction of fillers attains 40%. For lower amounts of filler particles, Bruggeman's model is not valid.

Xue [19] modified Bruggeman's model and suggested the existence of two types of the volume content of filler particles, namely, the real (φ_0) and the effective (φ). The relation between φ_0 and φ is written as follows:

$$\varphi = \alpha \varphi_0 , \qquad (3)$$

where α is the increasing factor and, at that, $\alpha > 1$. This factor depends on the polymer and filler nature, on the particles' shape and sizes, the volume content and their space distribution.

Taking the Bruggeman's equation as the basis, Xue suggested that electrical conductivities of filler and matrix depend on the filler content. Assuming that all particles in a composite have a spherical shape, based on the Maxwell–Garnett theory, and correlation between two distinct topological structures (symmetrical and asymmetrical ones) [20], electrical conductivities of filler and matrix can be represented as in Ref. [19]. For thermal conductivity, this equation can be written as follows:

$$\lambda_f^b = \frac{2\varphi}{3-\varphi}\lambda, \ \lambda_m^b = \frac{2(1-\varphi)}{2+\varphi}\lambda_m.$$
(4)

Substituting (3) and (4) into (1) [19, 20], we can obtain the equation for the calculation of the effective thermal conductivity of composite systems:

$$(1 - \alpha \varphi_0) \frac{\left(\lambda - \lambda_m^b\right)}{2\lambda + \lambda_m^b} + \alpha \varphi_0 \frac{\left(\lambda - \lambda_f^b\right)}{2\lambda + \lambda_f^b} = 0.$$
 (5)

2.2. The Fourier Model

In Ref. [21], Fourier *et al.* have proposed the analytical model, which is based on the Fermi-Dirac distribution and describes the dielectric-conductor transition.

Using thermal-electrical analogy, the basic equation of this model can be rewritten as follows:

$$\log(\lambda) = \log(\lambda_{f}) + \frac{\log(\lambda_{m}) - \log(\lambda_{f})}{1 + \exp[b(\varphi - \varphi_{c})]}, \qquad (6)$$

where λ , λ_f , λ_m are the thermal conductivities of composite, filler, and polymer matrix, respectively; φ is the filler content, *b* is the empirical parameter, which leads to the change in the thermal conductivity of the system when reaching the percolation threshold φ_c .

In general, the Fourier model is very similar to the sigmoidal model [22] by both the 'S'-like shape, which qualitatively corresponds to a typical percolation curve, and the influence of most parameters on the value of the total thermal conductivity of the system. The main variable parameter of Fourier model is the parameter b, which changes the shape of the curve.

2.3. The Scaling Model

The scaling model assumes that the appearance of high thermal conductivity is explained by the probability of formation of the contact between the filler particles within the composite [23]. The basic equation of this model is the power law, which is written as follows:

$$\lambda \propto \left(\varphi - \varphi_c \right)^k, \tag{7}$$

where λ is the thermal conductivity of the nanocomposite, φ is the filler volume fraction, φ_c is the percolation threshold, *i.e.*, the minimum filler content, at which a continuous cluster of particles is formed, k is the critical thermal-conductivity index, which mainly depends on the topological dimension of the system and does not depend on the structure of particles, which form clusters, and their interaction.

However, Eq. (7) allows defining the thermal conductivity only after the percolation threshold. To expand the application range of this model, Efros and Shklovskii for electric conductivity [24] as well as Sun *et al.* [9] for thermal conductivity have proposed to use not one scaling equation, but the set of equations of the type

$$\lambda = \begin{cases} \lambda_m \left(\varphi - \varphi_c \right)^k & \text{for } \varphi > \varphi_c, \\ \lambda_f \left(\varphi_c - \varphi \right)^{-q} & \text{for } \varphi < \varphi_c, \end{cases}$$
(8)

where λ , λ_m , λ_f are the thermal conductivities of composite, matrix, and filler, respectively, q is the critical thermal-conductivity index characterizing the number of particles, which form the percolation cluster. This set of equations is a universal one and allows describing the thermal conductivity of filled polymer systems in the vicinity of the percolation transition with a high degree of accuracy.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The experimental results of the concentration dependence of the thermal conductivity for polyethyleneoxide (PEO-10000)-CNT [25], crosslinked polyurethane (CPU)-CNT [26], polyethylene (PE)-CNT [27] systems were used to establish the correspondence between the theoretical models and the experiment.

In general, the Bruggeman's model (Eq. (1)) provides a sharp change in thermal conductivity when certain filler content is reached, but the value of this concentration is fixed and equal to 1/3 of the volume fraction. This model gives only a qualitative description of the behaviour of thermal conductivity for such transitions.

The main disadvantages of the Bruggeman's model were eliminated in the work of Xue, which has proposed the modified Bruggeman's model. Using the thermal-electric analogy, we propose to rewrite Xue's equation in the terms of thermal conductivity. As seen from the analysis of the results of simulation of the thermal conductivity for the polymer-CNT systems using the modified Bruggeman's model represented in Fig. 1, the modified Bruggeman's model provides a good match between the numerical calculations and the experiment at low filler concentrations. Introduction to the model of the increasing factor α gives the possibility to shift the region of a sharp change in the thermal conductivity towards lower concentrations (much less than 1/3 for the original Brug-



Fig. 1. The experimental data simulated using Eq. (5) for nanofilled systems based on PEO-10000 (a), CPU (b), and PE (c). Solid lines correspond to the modified Bruggeman's model.

geman's model). This, in fact, allows compensating the absence of the percolation threshold in this model. However, the modified Bruggeman's model describes poorly the change in the thermal conductivity at concentrations higher than the percolation threshold. In essence, this model describes only half the percolation curve of thermal conductivity responsible for forming a percolation cluster. Further processes of growth of the percolation cluster and its influence on the thermal conductivity of the system are not considered by the Bruggeman's model and, therefore, cannot correctly describe the properties, which exhibit percolation behaviour.

In Figure 2 we show the modelling of the experimental data for the polymer-CNT system by using the Fourier model. The shape of the Fourier model curve depends significantly on its parameters [14]. Thus, by gradually varying the percolation threshold, the thermal conductivity is changed at lower filler concentrations, and



Fig. 2. The experimental data simulated using Eq. (6) for nanofilled systems based on PEO-10000 (a), CPU (b), and PE (c). Solid lines correspond to the Fourier model.

the maximum value of the system thermal conductivity can be achieved for any value of φ_c . Therefore, the value of φ_c substantially influences the maximum thermal conductivity of the nanocomposite. The value of filler thermal conductivity also influences the maximum thermal conductivity of the system. The system conductivity increases with increasing filler conductivity.

This model describes well enough the experimental data on the thermal conductivity of the polymer-CNT systems (see Fig. 2). It allows determining the value of the percolation threshold for polymer-CNT systems. Thus, the values of percolation threshold defined by the Fourier model are 0.003, 0.004 and 0.0035 for systems based on PEO, CPU, and PE, respectively. However, to fit the function (6), the values of the parameters λ_f and λ_m were substantially lower as compared with the intrinsic thermal conductivities of the CNT and polymer matrix. This is especially applying to the thermal conductivity of carbon nanotubes, which, according to the literature data, is of $1-3 \text{ kW/m} \cdot \text{K}$ [28]. This significantly decreases the accuracy of the model and limits its application. Such a discrepancy is explained by a small jump of the thermal conductivity when passing through the percolation threshold in the polymer-CNT systems. The authors of a given model described the results of the electrical conductivity for the systems, in which the leap of the electrical conductivity equal to 10–11 orders of magnitude was observed [21].

Using the thermal-electric analogy, we propose to rewrite scaling equation in the terms of thermal conductivity. Figure 3 illustrates the simulation of the experimental data for the polymer-CNT system with using the scaling model. As seen from the analysis of functions (8) (see Fig. 3), the thermal conductivity of the system increases with decreasing critical index k, and a decrease in the critical index q leads to the decrease in the system thermal conductivity. After analysing the system of Eqs. (8), we can say that, as for the electrical conductivity, change in the value of the critical index k does not lead to the change in the maximum thermal conductivity of the polymer composite, which is specified only by the filler thermal conductivity. The change in the percolation threshold of filler in the composite does not result in the change of the system thermal conductivity.

The scaling model demonstrates a good correspondence with the experimental data of the thermal conductivity for the polymer-CNT systems (Fig. 3). Theoretically, for electrical conductivity, scaling model assumes that the critical indexes are universe for the systems with the same dimensions. However, the physical content of thermal-conductivity critical indexes is not established. This requires deep development of the scaling model, using thermal-electrical analogy of polymer nanocomposites.



Fig. 3. The experimental data simulated using equation (8) for nanofilled systems based on PEO-10000 (a), CPU (b), and PE (c). Shaded area is the percolation threshold region, and lines correspond to the scaling model.

4. CONCLUSIONS

As a result of this work, we have analysed the basic theoretical models based on thermal-electrical analogy of polymer nanocomposites and the possibility of their application for the description of the experimental data for polymer–CNT systems. As established, the models based on the provisions of the effective medium theory describe poorly the experimental data. This is explained by the fact that these models (Bruggeman's and Xue's ones) do not take into account the presence of the percolation threshold. As revealed, the Fourier model, whose graph is the classical logistic sigmoidal function, describes well enough the experimental data of thermal conductivity of the polymer–CNT systems. However, this model is not suitable for describing systems on the base of polymer matrixes with high intrinsic thermal conductivity because of a low thermal conductivity in the percolation transition. As shown, the model, which is based on the scaling approach for describing properties of the structurally nonuniform systems, demonstrates a good correspondence with the experimental data. This model accounts the presence of the percolation threshold, at which the functions have discontinuity at infinity. The advantage of this model is the accounting of the structural features of the percolation-cluster formation, which are expressed through the universal critical indexes k and q. However, the physical content of thermal-conductivity critical indexes is not established. Therefore, from all the theoretical models describing the percolation behaviour of electrical conductivity, only a scaling model can correctly describe the jump-like behaviour of the thermal conductivity of polymer-CNT systems. The main reason for the incorrect application of other models is a small, as compared with electrical conductivity, jump of thermal conductivity when reaching the threshold of percolation.

REFERENCES

- L. Rodríguez-Tembleque, E. García-Macías, and A. Sáez, Composites Part B: Engineering, 154: 114 (2018); https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.08.003.
- 2. R. K. Prusty, D. K. Rathore, and B. C. Ray, *Advances in Colloid* and Interface Science, 240: 77 (2017); https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.12.008.
- 3. M. Brailo, A. Buketov, S. Yakushchenko et al., *Materials Performance and Characterization*, 7, No. 1: 275 (2018); https://doi.org/10.1520/MPC20170161.
- 4. H. Tanabi and M. Erdal, *Results in Physics*, **12**: 486 (2019); https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.11.081.
- A. V. Buketov, O. O. Sapronov, M. V. Brailo et al., *Materials Science*, 49, No. 5: 696 (2014); https://doi.org/10.1007/s11003-014-9664-0.
- S. Y. Kwon, I. M. Kwon, Y.-G. Kim et al., *Carbon*, 55: 285 (2013); https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.063.
- 7. Z. Han and A. Fina, *Progress in Polymer Science*, **36**: 914 (2011); https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.11.004.
- P. C. Ma, B. Z. Tang, and J.-K. Kim, *Carbon*, 46: 1497 (2008); https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.06.048.
- K. Sun, Z. D. Zhang, L. Qian et al., Appl. Phys. Lett., 108: 061903 (2016); https://doi.org/10.1063/1.4941758.
- R. Vargas-Bernal, G. Herrera-Pérez, M. E. Calixto-Olalde, and M. Tecpoyotl-Torres, J. Electric. and Comput. Engin., 2013: 179538 (2013); http://dx.doi.org/10.1155/2013/179538.
- 11. X. T. Cheng and X. G. Liang, Intern. J. Heat and Mass Transfer, 131: 709 (2019); https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.11.111.
- 12. K. Pietrak and T. S. Wisniewski, J. of Power Technol., 95, No. 1: 14 (2015); http://papers.itc.pw.edu.pl/index.php/JPT/article/view/463.
- M.-X. Shen, Y.-X. Cui, J. He et al., International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 18, No. 5: 623 (2011); https://doi.org/10.1007/s12613-011-0487-9.

E. A. LYSENKOV

- 14. E. A. Lysenkov and V. V. Klepko, J. of Nano- Electron. Phys., 8, No. 1: 01017 (2016); https://doi.org/10.21272/jnep.8(1).01017.
- R. Taherian, M. J. Hadianfard, and A. N. Golikand, J. Appl. Polym. Sci., July: 1497 (2012); https://doi.org/10.1002/APP.38295.
- 16. D. A. G. Bruggeman, Ann. Phys., 24: 636 (1935); https://doi.org/10.1002/andp.19354160705.
- 17. A. A. Snarskii, *Phys. Usp.*, **50**: 1239 (2007); https://doi.org/10.1070/PU2007v050n12ABEH006348.
- 18. J. R. Chu, X. H. Zhang, and C. X. Xu, Polym. Mater. Sci. Eng., 4: 17 (2000); http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTotal-GFZC200004004.htm.
- 19. Q. Xue, *Physica B*, **325**: 195 (2003); https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)01523-5.
- 20. Y. Q. Ma and Z. Y. Li, Acta Phys. Sinica, 39: 458 (1990); http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y1990/V39/I3/457.
- 21. J. Fourier, G. Boiteax, G. Seytre et al., Synth. Met., 84: 839 (1997); https://doi.org/10.1016/S0379-6779(96)04173-2.
- 22. R. Taherian, ECS J. of Solid State Sci. and Tech., 3, No. 6: M26 (2014); https://doi.org/10.1149/2.023406jss.
- 23. S. Kirkpatrick, *Phys. Rev. Lett.*, **27**: 1722 (1971); https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.27.1722.
- 24. A. L. Efros and B. I. Shklovskii, *physica status solidi (b)*, **76**, No. 2: 475 (1976); https://doi.org/10.1002/pssb.2220760205.
- E. A. Lysenkov and V. V. Klepko, J. of Engin. Phys. and Thermophys., 88, No. 4: 1008 (2015); https://doi.org/10.1007/s10891-015-1278-3.
- E. A. Lysenkov, Z. O. Gagolkina, E. V. Lobko et al., *Funct. Mater.*, 22, No. 3: 342 (2015); http://dx.doi.org/10.15407/fm22.03.342.
- 27. R. V. Dinzhos, N. M. Fialko, and E. A. Lysenkov, J. of Nano- Electron. Phys., 6, No. 1: 01015 (2014); https://jnep.sumdu.edu.ua/uk/component/search/index.php?option=com_content&task=full_article&id=1185.
- 28. D. D. L. Chung, Appl. Therm. Eng., 21: 1593 (2001); https://doi.org/10.1016/S1359-4311(01)00042-4.

772

© 2019 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 47.65.-d, 52.75.Fk, 61.25.Mv, 68.70.+w, 81.30.Fb, 83.60.Np, 83.80.Gv

Вплив плазмової компоненти на формування структури доевтектичного силуміну в процесі магнетогідродинамічного перемішування розтопу

В. І. Дубодєлов¹, В. Є. Панарін², А. В. Нарівський¹, В. О. Середенко¹, В. М. Фікссен¹, О. В. Середенко¹

¹Фізико-технологічний інститут металів і сплавів НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 34/1, 03142 Київ, Україна ²Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 36, 03142 Київ, Україна

У Фізико-технологічному інституті металів і сплавів НАН України розроблено технологію перемішування розтопу магнетогідродинамічним методом (МГД) із додаванням газової плазми в об'єм металу. У роботі досліджено вплив МГД-перемішування та газової плазми на структуру та склад доевтектичного силуміну. Показано, що дія плазми на розтоп протягом 5 хв. приводить до фраґментації первинних кристалів твердого розчину на основі алюмінію (α-Al), зменшення розмірів крупних евтектичних зерен із колоніяльною структурою пластинчастих кристалів кремнію та часткового виродження евтектики. Виродження проявляється в тому, що на заміну кооперативного росту евтектичних колоній приходить незалежний ріст складових евтектики, причому алюміній кристалізується на первинних кристалах α -Al як на підкладинці, а кремній — у вигляді незалежно виникаючих і зростаючих дисперсних кристалів округлої форми. Така форма евтектичних кристалів кремнію є переважною у порівнянні з пластинчастою, оскільки не спричиняє локальних напружень на міжфазній межі з α-Al. Після припинення дії плазми, через $\cong 5$ хв. стоп прагне повернутися до вихідної структури з крупними первинними кристалами α-Al та колоніяльної евтектики із пласкими кристалами кремнію. Короткочасну дію плазми порівнюють з модифікуванням розтопу елементами, що підвищують змочування рідиною первинних кристалів α -Al, але воно не є довготривалим у часі.

Physicotechnological Institute of Metals and Alloys of the National Academy of Sciences of Ukraine developed the technology of mixing the melt by magnetohydrodynamic method (MHD) with the addition of gas plasma into the bulk of metal. The effect of MHD mixing and gas plasma on the structure and composition of the pre-eutectic silumin is investigated in this paper. As shown, the action of the plasma on melt during 5 minutes leads to the fragmentation of primary crystals of a solid solution based on the aluminium (α -Al), to reducing size of large eutectic grains with the colonial structure of flat silicon crystals and to partial degeneration of the eutectic. The degeneration is manifested in the fact that, instead of the cooperative growth of eutectic colonies, the independent growth of the components of eutectics comes, with aluminium crystallizing on the primary α -Al crystals as on the substrate, and silicon in the form of independently emerging and growing dispersed crystals of boll shape. This form of eutectic silicon crystals is preferable with regard to the flat form, since it does not cause local stresses on the interfacial boundary with α -Al. After stopping the plasma, after ≈ 5 minutes, the alloy aspires to return to the original structure with large primary α -Al crystals and a colonial eutectic with flat silicon crystals. The short-term effects of the plasma are compared with the modification of the melt with elements, which increase the wetting by liquid of the primary α -Al crystals, but it is not long-term in time.

В Физико-технологическом институте металлов и сплавов НАН Украины разработана технология перемешивания расплава магнитогидродинамическим методом (МГД) с добавлением газовой плазмы в объём металла. В работе исследовано влияние МГД-перемешивания и газовой плазмы на структуру и состав доэвтектического силумина. Показано, что действие плазмы на расплав в течение 5 мин. приводит к фрагментации первичных кристаллов твёрдого раствора на основе алюминия (α-Al), уменьшению размеров крупных эвтектических зёрен с колониальной структурой пластинчатых кристаллов кремния и частичному вырождению эвтектики. Вырождение проявляется в том, что на смену кооперативному росту эвтектических колоний приходит независимый рост составляющих эвтектики, причём алюминий кристаллизуется на первичных кристаллах α-Al как на подложке, а кремний — в виде независимо зарождающихся и растущих дисперсных кристаллов округлой формы. Такая форма эвтектических кристаллов кремния является предпочтительной по сравнению с пластинчатой, поскольку не вызывает локальных напряжений на межфазной границе с α-Al. После прекращения действия плазмы, через $\cong 5$ мин. сплав стремится вернуться к исходной структуре с крупными первичными кристаллами α-Al и колониальной эвтектике с плоскими кристаллами кремния. Кратковременное действие плазмы сравнивают с модифицированием расплава элементами, повышающими смачивание жидкостью первичных кристаллов α -Al, но оно не является длительным во времени.

Ключові слова: МГД-перемішування, силумін, плазма, дисперґування структури.

Key words: MHD mixing, silumin, plasma, structure dispersion.

Ключевые слова: МГД-перемешивание, силумин, плазма, диспергиро-

вание структуры.

(Отримано 4 липня 2019 р.)

1. ВСТУП

Незважаючи на те, що стопи алюмінію з кремнієм (силуміни) відомі ще з вісімнадцятого століття, у зв'язку з широким застосуванням, інтерес до розширення технологій одержання їх та керування їхніми властивостями не згасає і до сьогодні [1]. Останні розробки в області новітніх технологій виготовлення та впливу на формування структури силумінів виконуються в усіх технічно розвинених країнах.

У ФТІМС НАН України розроблено новітню технологію інтенсивного перемішування розтопу металів з використанням гідродинамічного ефекту, що виникає при накладанні потужного електромагнетного поля на рух металу в трубопроводі, який являє собою виток вторинної обмотки трансформатора [2,3]. Одночасно з цим виконуються дослідження впливу МГД-технології та дії плазмової компоненти на формування структури, фазового складу та властивостей стопів, зокрема системи Al-Si [4].

Особливості МГД-технології надають нові можливості впливу на структурно-фазові зміни, а відтак і властивості металу:

— дисперґування кластерів у рідині поблизу лінії ліквідус;

— рівномірний розподіл леґувальних атомів і твердих частинок по усьому об'єму рідини;

— рафінування, контрольоване видалення розчинених газів;

— висока швидкість охолодження при переході через ліквідус (фіксація нерівноважних станів у твердій фазі);

— фізичні методи дії на розтоп (електричні та магнетні поля, механічні коливання);

— дія високих струмів і частот на розтоп.

У ФТІМС НАН України розроблено також плазмотрон, який уможливлює подавати газову плазму безпосередньо на дзеркало металу або вводити її в об'єм [5]. Введення плазмової компоненти безпосередньо в об'єм розтопу уможливлює:

— леґувати стоп активними та легкотопкими металами в малих кількостях (модифікування), рівномірно розподіляючи їх по усьому об'єму;

— використовувати витратну електроду плазмотрона для введення дисперсних частинок;

— вдування наночастинок вуглецю, кремнію та ін. з використанням реакцій дисоціяції вуглецевмісних газів на каталітичних центрах із металів і сполук, що вдуваються;

— використовувати відомі ефекти газової плазми (дисоціяція

газу, активація молекул, йонізація атомів, реґулювання енергії та густини заряджених частинок).

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

У пропонованій роботі розтоп доевтектичного силуміну складу (ваг.%): 6,53 Si, 1,26 Cu, 9,7 Fe, 0,21 Mn, 0,04 Mg, 0,11 Ti (решта — Al) після розтопу в індукційній печі було піддано інтенсивному позапічному перемішуванню з підігрівом в МГД-установці та тимчасовому (5 хв.) впливу арґонової плазми, ініційованої електричною дугою. Потужність плазмотрону складала 4–6 кВт. Було проведено металографічне дослідження проб стопу, взятих на різних етапах технології оброблення для аналізи структури, тобто до, під час та після дії плазмової компоненти. На рисунку 1 представлено структуру вихідного стопу, що формується в результаті перемішування протягом 20 хв. за МГД-методом.

У вихідній структурі стопу спостерігаються великі за розміром первинні дендрити твердого розчину на основі алюмінію (α -Al), витягнуті вздовж осі першого порядку, між якими розташовані області з частково виродженою евтектичною компонентою (рис. 1, *a*) та великі області евтектичних зерен, що складаються з декількох евтектичних колоній із характерною колоніяльною структурою, зумовленою кооперативним ростом фаз, що утворюють евтектику (рис. 1, *б*) [6]. Середній розмір зерен складає 40 мкм, максимальній — 110 мкм; товщина пласких кристалів кремнію



Рис. 1. Структура доевтектичного силуміну до впливу плазмового оброблення. a — первинні дендрити α -Al; δ — великі евтектичні зерна з колоніяльною структурою.¹

завдяки кооперативному росту евтектичних кристалів обох фаз становить (3–7 мкм). У таких евтектичних колоніях фазою, що зароджує та веде кристалізацію, є кремній [6, 7]. Дисперсні включення інших складових стопу, за результатами локальної рентгеноспектральної аналізи, представлено на рис. 1, a.

Така структура стопу, за аналізою відібраних проб рідкого металу, зберігається протягом усього періоду інтенсивного перемішування (20 хв.) у МГД-ванні та каналах установки, тобто є рівноважною та достатньо стабільною.

Після плазмового оброблення (глибина занурення плазмотрону в рідкий метал коливалася від 10 до 20 мм), протягом 5 хв., в структурі стопу явно проявляється диференціяція первинних дендритів α-Al, в яких між осями першого порядку з'являються прошарки або окремих евтектичних колоній, або виродженої евтектики (рис. 2). Розміри первинних кристалів α-Al зменшуються. Таким чином, великі об'єми м'якої α-Аl-матриці, характерні для вихідної структури, після плазмового оброблення зменшуються, що може позитивно відбитися на характеристиках міцности та зносостійкости. Структура стопу стала більш рівномірною, чатування м'яких і твердих областей стало більш реґулярним, що, як правило, сприяє підвищенню характеристик міцности. Порушилася також схильність первинних дендритів α-Al до переважного зростання в напрямку осі першого порядку; вони стали більш рівновісними, їхні середні розміри зменшилися. У структурі стопу з'явилася невелика кількість пор, що може вказувати на газовиділення, спровоковане дією плазми. Вірогідно,



Рис. 2. Структура стопу в кінці плазмового оброблення. a — проба з глибини у 10 мм, δ — з глибини у 20 мм.²

що зі збільшенням часу плазмового оброблення за 5 хв. газовиділення припиниться, тобто пористість зникне.

Якщо в структурі вихідного стану є достатньо великі за розмірами евтектичні зерна, з явними ознаками кооперативного росту колоній (рис. 1, δ), то після плазмового оброблення евтектичні колонії вироджуються, і така структура зберігається протягом усього часу дії плазми (5 хв.). Кристали кремнію у виродженій евтектиці, порівняно з вихідним станом колоній із характерним кооперативним ростом, є більш рівновісними, зникає подовженість у напрямку найбільшої швидкости росту (пласка форма), відсутні місця з малим радіюсом кривини (ребра пласких кристалів), які є концентраторами напружень. Така структура кристалів кремнію є більш сприятливою з точки зору механічних властивостей.

Заміну пласких кристалів кремнію в колоніяльних структурах до плазмового оброблення, де реалізується композиційне зміцнення, на кристалізацію з виродженою евтектикою, тобто механізм дисперсійного зміцнення, який реалізується після оброблення, не можна оцінити ні як позитивне, ні як неґативне явище. Ефективність впливу структури на властивості залежить від багатьох чинників (локального розподілу напружень, власних властивостей кристалів, міжфазної взаємодії тощо); тому прогнози оптимальної структури стають невизначеними, потрібні подальші експериментальні дослідження.

Після закінчення через 10 хв. плазмового оброблення (виключення плазмотрону) та продовження у цей час інтенсивного пе-



Рис. 3. Структура стопу через 20 хв. після плазмового оброблення. a — великі евтектичні колонії; δ — первинні дендрити α -Al.³

ремішування розтопу електромагнетним полем з одночасною сепарацією потоку металу за критерієм електропровідности (частинки з більшою електропровідністю переміщуються у бік більшої напружености поля, а з меншою — у бік меншої) було відібрано пробу для структурної аналізи.

Встановлено тенденцію повернення структури металу до вихідного стану. Це проявлялося в тому, що виникають області з колоніяльною евтектикою, і їхні розміри збільшуються зі збільшенням часу після припинення дії плазми (рис. 3, *a*). Спостерігається також укрупнення первинних кристалів α -Al з одночасною тенденцією до витягування в одному напрямку (вірогідно осі першого порядку). Збільшується також неоднорідність у розподіленні евтектики між первинними кристалами. Середній розмір зерна збільшився до 22 мкм (у 1,2 рази). Розміри областей скупчення евтектики стали дорівнювати в середньому 200 мкм, а форма кристалів кремнію почала повертатися до пластинчастої, їх співвідношення до компактних кристалів дорівнює 1:1 (у вихідному стані це співвідношення дорівнювало 1:9). Діяпазон розмірів кристалів Si в евтектиці розширився за рахунок максимальних значень і склав 3–14 мкм.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Наведені порівняльні характеристики структур стопів, відібраних у різних часових проміжках до, під час та після впливу плазми показують, що під дією плазми відбувається диференціяція первинних кристалів α -Al, зменшується товщина пласких кристалів кремнію, подрібнюються великого розміру зони евтектичної складової та підвищується реґулярність розподілення їх в об'ємі стопу, більш повно проявляється виродження евтектики. Виродження евтектики проявляється в тому, що атоми Алюмінію з рідини евтектичного складу вбудовуються у зростаючий фронт кристалізації первинного кристалу алюмінію як на готову підкладинку, а збагачена кремнієм рідина починає кристалізуватися у вигляді самостійно зростаючих кристалів кремнію. Відсутність колоніяльної структури евтектики вказує на те, що обидва компоненти кристалізуються самостійно, кооперативний ріст при цьому відсутній.

Наведені вище експериментальні результати можна пояснити наступним чином. Дія плазми на розтоп доевтектичного силуміну, який інтенсивно перемішується МГД-методом, приводить до істотного подрібнення усіх структурних складових стопу: евтектики, первинних кристалів алюмінію та кристалів кремнію в евтектиці. Частково відбувається виродження евтектики з виникненням окремих кристалів кремнію, причому їхня форма з пласкої переходить у дрібнодисперсну дендритну. Заміна пласких кристалів кремнію на більш рівновісні кристали з більшими радіюсами закруглення ребер потенційно сприяє зменшенню локальних напружень в α-Al, підвищуючи тим самим характеристики загальної міцности та зносостійкости.

Можна припустити, що описаний механізм виродження евтектики, що розташована між первинними кристалами алюмінію, зумовлений збільшенням змочування рідким металом поверхні кристалу α-Al, що росте. Вплив плазми приводить до зменшення сил міжатомової взаємодії в рідині — вони стають меншими у порівнянні з силами зв'язку в твердій фазі; тоді атомам Алюмінію, з енергетичної точки зору, легше покинути рідину та вбудуватися у зростаючий фронт кристалізації α-Аl. Тобто дія плазми приводить до полегшеного постачання, «висмоктування» атомів Алюмінію з рідини на фронт кристалізації первинного кристалу. Якщо так, то із зникненням плазми змочування повертається до початкового значення, і з часом первинна структура буде відновлюватися. Проведене плазмове оброблення можна порівняти з дією поверхнево-активних речовин, коли введення їх у рідину в невеликій кількості проявляється на міжфазній межі як змочування.

Вказані позитивні зрушення структури доевтектичного стопу під дією плазми можна вважати нерівноважними, оскільки після припинення дії плазми стоп як термодинамічна система прагне до повернення в попередній, більш рівноважний стан, тобто до дії плазми. Практично усі описані структурні зміни повертаються до характеристик вихідного стану. З цієї точки зору можна вважати проведене плазмове оброблення доевтектичного силуміну аналогічним до дії модифікатора, який змінює змочування на межі рідина-твердий стан і з часом довільно видаляється (наприклад, випаровується) з розтопу, не залишаючи позитивного впливу. Цю особливість плазмового оброблення треба враховувати у подальших дослідженнях, оскільки дія плазми є тимчасовою і відразу після припинення її дії метал треба швидко кристалізувати для фіксації позитивних структурних зрушень.

4. ВИСНОВКИ

Оброблення рідкого металу арґоновою плазмою в умовах МГДперемішування приводить до істотного дисперґування структурних складових доевтектичного силуміну, а також часткового виродження евтектичної складової.

Виродження евтектики в досліджуваному силуміні приводить до зміни механізму зміцнення в межах евтектичної колонії: замість композиційного, характерного для вихідного стану, реалізується механізм дисперсного зміцнення, що сприяє збільшенню пластичности стопу.

Дія плазми впливає на структуру тимчасово і з часом припиняється після її скасування; при цьому структура стопу прагне повернутися до первинного стану. Відтак, встановлені структурні зміни в досліджуваному стопі під дією плазми є нерівноважними, але можуть бути стабільними в часі після кристалізації.

Встановлений в роботі вплив плазми на структуру досліджуваного доевтектичного силуміну пояснюється зміною змочування розтопом поверхні твердої фази.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

- 1. Г. Ф. Шеметев, Алюминиевые сплавы: составы, свойства, применение: Учебное пособие по курсу «Производство отливок из сплавов цветных металлов» (Электронный ресурс) (Санкт-Петербург: 2012), ч. І.
- 2. В. И. Дубоделов, М. С. Горюк, XVII Международный промышленный форум «Оборудование и инструмент» (20-23 ноября 2018 г., Киев, Украина).
- Г. К. Смолин, Е. Д. Шабалдин, Материалы I Международной научнопрактической конференции (Пермь: Издательство Пермского национального исследовательского университета: 2015), с. 216.
- В. І. Дубодєлов, М. С. Горюк, Наука про матеріали: досягнення та перспективи (Національна академія наук України. Відділення фізикотехнічних проблем матеріалознавства) (Київ: Академперіодика: 2018), т. 2, с. 24.
- 5. В. Л. Найдек, А. В. Наривский, Повышение качества отливок из алюминиевых и медных сплавов плазмореагентной обработкой их расплава (Киев: Наукова думка: 2008).
- 6. Ю. Н. Таран, В. И. Мазур, *Структура эвтектических сплавов* (Москва: Металлургия: 1978).
- 7. Ю. П. Скоробагатько, Металл и литье Украины, 9: 19 (2009).

REFERENCES

- 1. G. F. Shemetev, Alyuminievyye Splavy: Sostavy, Svoistva, Primenenie: Uchebnoye Posobie po Kursu «Proizvodstvo Otlivok iz Splavov Tsvetnykh metallov» (Ehlektronnyy Resurs) (Saint Petersburg: 2012), Ch. I (in Russian).
- 2. V. I. Dubodelov and M. S. Goryuk, XVII Mezhdunarodnyy Promyshlennyy Forum 'Oborudovanie i Instrument' (20-23 November 2018, Kyiv, Ukraine) (in Russian).
- 3. G. K. Smolin and E. D. Shabaldin, *Materialy I Mezhdunarodnoy Nauchno-Prakticheskoy Konferentsii* (Perm': Izdatel'stvo Permskogo Natsionalnogo Issledovatel'skogo Universiteta: 2015), p. 216 (in Russian).
- 4. V. I. Dubodielov, M. S. Horyuk, Nauka pro Materialy: Dosyahnennya ta Perspektyvy (Natsionalna Akademiya Nauk Ukrainy. Viddilennya Fizyko-Tekhnichnykh Problem Materialoznavstva) (Kyiv: Akademperiodyka: 2018), vol. 2, p. 24 (in Ukrainian).

782В. І. ДУБОДЄЛОВ, В. Є. ПАНАРІН, А. В. НАРІВСЬКИЙ та ін.

- 5. V. L. Naydek and A. V. Narivskiy, Povyshenie Kachestva Otlivok iz Alyuminievykh i Mednykh Splavov Plazmoreagentnoy Obrabotkoy Ikh Rasplava (Kyiv: Naukova Dumka: 2008) (in Russian).
- 6. Yu. N. Taran and V. I. Mazur, Struktura Ehvtekticheskikh Splavov (Moscow: Metallurgiya: 1978) (in Russian).
- 7. Yu. P. Skorobagat'ko, Metall i Lit'yo Ukrainy, 9: 19 (2009) (in Russian).

¹Physicotechnological Institute of Metals and Alloys, N.A.S. of Ukraine, 34, Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine ²G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, 36, Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. The structure of pre-eutectic silumin before the influence of the plasma treatment. a—the primary dendrites of α -Al, and δ —large eutectic grains with a colonial structure.

² Fig. 2. The structure of the alloy at the end of the plasma processing. a-a sample from

depth 10 mm; δ —from a depth 20 mm. ³ Fig. 3. The structure of the alloy after 20 min plasma treatment. *a*—large eutectic colonies; δ —the primary α -Al dendrite.

Наукове видання

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ТОМ 17 випуск 4 (2019)

Підписано до друку 26.12.2019. Формат 70×100/16. Папір офсетний. Друк різографічний. Ум. друк. арк. 16,41. Обл.-вид. арк. 15,10. Наклад 71 прим. Зам. № 4

Поліграфічно-розмножувальна дільниця РВВ ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України бульв. Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ



Засновник: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдіомова НАН України Видавець: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдіомова НАН України

Подписной индекс 94919 ISSN 1816-5230 Информация о подписке на сборник научных трудов «НАНОСИСТЕМЫ, НАНОМАТЕРИАЛЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ» Редакция ежеквартального сборника научных трудов «НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ» (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 <mark>820172</mark> код ЗКПО: 05417331 для «Поставщика» — Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины Свидетельство плательщика налога № 36283185 ИНН 054173326066 Код назначения платежа: 25010100 Назначение платежа: за сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РИО ИМФ НАНУ Основание: предоплата 100% в иностранной валюте (рос. рублях, долларах США, евро) через соответствующие банкикорреспонденты ПАО «Государственный экспортно-импортный банк Украины»: «Получателю»: Филиал АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины» в г. Киеве (Украина, 04053 Киев, ул. Бульварно-Кудрявская, 11⁵) на расчётный счёт № 2530701403786 MOO 380333 для «Поставщика» — Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины Назначение платежа: за сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» 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; факс: +380 44 4242561; телефон: +380 44 4229551, +380 44 4249042 дату оплаты, название учреждения или имя подписчика, адрес для почтовой доставки, а при необходимости — свои реквизиты для налоговой накладной. Периодичность — том из 4 выпусков в год. С учётом пересылки для подписчиков в Украину подписная стоимость: одного выпуска — 173 грн., тома — 692 грн.; для подписчиков в страны СНГ подписная стоимость: одного выпуска — 1500 рос. руб., тома — 6000 рос. руб.; для иностранных подписчиков вовне СНГ подписная стоимость: одного номера — 26 US\$ (18 EUR), тома — 104 US\$ (72 EUR). × Образец для оплаты годовой подписки Счёт-фактура «Поставщик»: Институт металлофизики НАН Украины «Получатель»: Филиал АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины» в г. Киеве (Украина, 04053 Киев, ул. Бульварно-Кудрявская, 11⁶) на расчётный счёт № 2530701403786, МФО 380333 НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для ИМФ НАНУ «Плательшик»: Основание: предоплата 100% N⁰ Наименование Ед. изм. Кол-во Цена Сумма

 №
 Наименование
 Ед. изм. Кол-во
 Цена
 Сумма

 1
 сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» (включая доставку по почте)
 экз.
 4
 1500 рос. руб.
 6000 рос. руб.

 Сумма к оплате

Індекс 94919