ISSN 1816-5230

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

ТОМ 18, ВИПУСК 2, 2020



національна академія наук україни

НАНОСИСТЕМИ NANOSYSTEMS НАНОМАТЕРІАЛИ NANOMATERIALS НАНОТЕХНОЛОГІЇ NANOTECHNOLOGIES

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

PE,	ДАКЦІЙНА 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. Пуд	д.х.н., проф., Ін-т біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України	0. 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), 2020

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

HAHOCHICTIEMIN, HAHOMATIEPIAMIN, HAHOTIEXHOMOTII

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ТОМ 18, ВИПУСК 2



РВВ ІМФ КИЇВ — 2020 УДК 536:669

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ / Щоквартальний збірник наукових праць / Том 18, вип. 2. — Київ: РВВ ІМФ, 2020. — XVIII с. + 232 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 матеріялів, з'ясуванню їхніх електричних, термічних, механічних, реологічних і хімічних властивостей, поверхневих явищ і самоорганізації. Представлено результати фабрикації, оброблення, тестування й аналізування нанорозмірних частинок, наномасштабних структур і багатофункціональних наноматеріалів технічного та біомедичного призначення в умовах впливу зовнішніх чинників. Розглянуто особливості технологій одержання, діягностики та характеризації наносистем.

Статті друкуються мовами ориґіналів.

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

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, 2020

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ЗАСНОВАНИЙ У ЖОВТНІ 2003 р.

Том 18, вип. 2; 2020 р.

3MICT

Редакційні	Інформація для передплатників	IX
об'яви	Інформація для авторів	XI
	Видавнича етика	XV
	Киральность и спонтанное нарушение рацемичности в наносистемах 4 В БАБИЧ В Ф.КЛЕПИКОВ Б. 4 МЕЛЯКОВА	917
	А. Б. БАБИ I, Б. Ф. ИЛЕНИКОВ, Е. А. МЕЛИКОВА Вплив потенціялу бази на електролюмінесценцію в молекулярній фотодіоді В О. ЛЕОНОВ Є В. ШЕВЧЕНКО Е Г. ПЕТВОВ	217
	Hybridization of Direct and Indirect Exciton States in Double Quantum Wells CdMgTe/Cd _{0.95} Mn _{0.05} Te/CdMgTe/CdTe/CdMgTe	221
	G. V. TERLETSKY, S. M. RYABCHENKO, V. I. SUGAKOV, G. V. VERTSIMAKHA, and G. KARCZEWSKI	241
	Вплив дефектів великих розмірів на когерентну компоненту розсіяння Рентґенових променів у монокристалічних матеріялах С. В. ДМІТРІЄВ, В. Б. МОЛОДКІН, М. Г. ТОЛМАЧОВ, С. Й. ОЛІХОВСЬКИЙ, В. В. ЛІЗУНОВ	253
	Наноструктурный композит для фотокаталитического применения O-g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ , полученный синтезом O- допированного нитрида углерода на поверхности наночастии анатаза	
	М. Э. БОНДАРЕНКО, П. М. СИЛЕНКО, Ю. М. СОЛОНИН, А. В. РАГУЛЯ, Н. И. ГУБАРЕНИ, М. Н. ЗАГОРНЫЙ, О. Ю. ХИЖУН, Н. Ю. ОСТАПОВСКАЯ	265
	Comparative Study of Ni(II) and Cu(II) Adsorption by As-Prepared and Oxidized Multi-Walled N-Doped Carbon Nanotubes	
	Renata BALOG, Viktoria SIMON, Maryna MANILO, Laszlo VANYOREK, Zoltan CSOMA, and Sandor BARANY	283

© Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, 2020

ЗМІСТ вип. 2 (т. 18)

Structural Features of Polymer Nanocomposite LDPE– MWCNT in the Percolation Transition Region of Electrical Conductivity <i>M. A. ALIEKSANDROV, A. I. MISIURA, T. M. PINCHUK-</i> <i>RUGAL, Yu. E. GRABOVSKII, A. P. ONANKO,</i> <i>O. P. DMYTBENKO, M. P. KULISH, F. L. PAVLENKO</i>	
T. O. BUSKO, I. P. PUNDYK, A. M. GAPONOV, and A. I. LESIUK Surface Magnetic Properties and Magnetization	299
Dynamics of Magnetite Nanoparticles Doped with Platinum Ions <i>M. M. BATAIEV, Yu. M. BATAIEV, O. M. LAVRYNENKO,</i> <i>and O. A. KORNIENKO</i>	311
Синтеза монокристалічного графіту на підкладинках із Ni та Fe <i>В. Є. ПАНАРІН, М. Є. СВАВІЛЬНИЙ, В. О. МОСКАЛЮК</i>	321
Nanoscale Structures of Laser-Arc Welded Joints of High-Strength Low-Alloy Steels O. M. BERDNIKOVA, A. V. BERNATSKYI, V. D. POZNIAKOV, T. O. ALEKSEIENKO, V. M. SYDORETS, and O. I. BUSHMA	333
Металева репліка поверхні наноструктурного темплату як інструмент «розумного» текстилю <i>М. Ю. БАРАБАШ, Н. П. СУПРУН, Д. О. ГРИНЬКО,</i> <i>А. А. КОЛЕСНІЧЕНКО, Д. С. ЛЕОНОВ,</i> <i>С. О. СПЕРКАЧ</i>	345
Nanosized Structure Formation by Trampoline Ion- Plasma Sputtering A. M. GABOVICH, O. Yo. GUDYMENKO, V. P. KLADKO, P. M. LYTVYN, Iu. M. NASIEKA, B. M. ROMANIUK, V. F. SEMENIUK, N. I. SEMENIUK, V. V. STRELCHUK, V. I. STYOPKIN, and V. M. TKACH	357
Электронно-лучевое физическое осаждение в вакууме биологически чистых (безлигандных) наночастиц оксида железа С. Е. ЛИТВИН, Ю. А. КУРАПОВ, Е. М. ВАЖНИЧАЯ, Я. А. СТЕЛЬМАХ, С. М. РОМАНЕНКО, Е. И. ОРАНСКАЯ	373
Механохемічна синтеза нанопорошків боридосиліцидних композицій І. В. КУДЬ, Л. І. ЄРЕМЕНКО, Л. А. КРУШИНСЬКА, Д. П. ЗЯТКЕВИЧ, О. Б. ЗГАЛАТ-ЛОЗИНСЬКИЙ, Р. В. ЛИТВИН, О. В. МИСЛИВЧЕНКО	393
Багатошарові ґранули аміячної селітри з наноструктурованими пористими шарами: технологія виробництва та показники якости <i>А. Є. АРТЮХОВ, Я. КРМЕЛА</i>	403
Фінальне сушіння ґранул аміячної селітри з нанопористою структурою в багатоступеневих поличних апаратах: конструктивне виконання та технологічні параметри Н. О. АРТЮХОВА, Я. КРМЕЛА, В. КРМЕЛОВА	191
1	141

IV

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2020. Т. 18, вип. 2

ЗМІСТ вип. 2 (т. 18)

Effect of Chitosan Coating on the Structure and Properties of Highly-Porous Bioceramic Scaffolds for Bone Tissue Engineering O. Eu. SYCH, A. P. IATSENKO, T. V. TOMILA, O. I. BYKOV, A. CHODARA, R. MUKHOVSKYI, J. MIZERACKI, S. GIERLOTKA, W. ŁOJKOWSKI, and Y. I. YEVYCH

Науковий редактор випуску — В. А. Татаренко Відповідальний секретар редакційної колегії — В. В. Лізунов Редактори-коректори: І. О. Головашич, Д. С. Леонов, Н. А. Леонова Технічний редактор — Д. С. Леонов Оригінал-макет для прямого репродукування виготовлено комп'ютеризованою групою РВВ Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України Друкується за постановою редакційної колегії збірника англійською чи то українською 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 30.06.2020 р. Формат 70×100/16. Гарн. SchoolBookC. Папір офсет. № 1. Друк різограф. Адреса редакції «ННН»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 36, каб. 210, 1406, 1407; 03142 Київ, Україна Тел.: +380 44 4229551, +380 44 4249042, +380 44 4241221; факс: +380 44 4242561 Ел. пошта: tatar@imp.kiev.ua, dsleonov@gmail.com Надруковано в РВВ ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України. бульв. Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна. Тел.: +380 44 4240236

Зав. поліграфічно-розмножувальною групою Л. І. Малініна

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2020. Т. 18, вип. 2

V

437

NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF UKRAINE • G. V. KURDYUMOV INSTITUTE FOR METAL PHYSICS

COLLECTED SCIENTIFIC TRANSACTIONS

NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII

FOUNDED IN OCTOBER, 2003

Volume 18, Issue 2 (2020)

CONTENTS

Editorial	Information for Subscribers	Х
Announcements	Information for Contributors	XIII
	Publication Ethics	XVI
	Chirality and Spontaneous Breaking of Racemicity in Nanosystems	
	A. V. BABICH, V. F. KLEPIKOV, and O.A. MELYAKOVA Influence of Gate Potential on Electroluminescence of	217
	Molecular Photodiode V O LEONOV Ye V SHEVCHENKO and Eh G PETROV	227
	Hybridization of Direct and Indirect Exciton States in Double Quantum Wells	221
	CdMgTe/Cd _{0.95} Mn _{0.05} Te/CdMgTe/CdTe/CdMgTe O.V. TERLETSKY, S. M. RYABCHENKO, V. I. SUGAKOV, G. V. VERTSIMAKHA, and G. KARCZEWSKI	241
	Effect of Large Defects on the Coherent Component of X-Ray Scattering in Monocrystalline Materials S. V. DMITRIEV, V. B. MOLODKIN, M. H. TOLMACHOV,	050
	S. F. OLIKHOVSKII, and V. V. LIZONOV Nanostructured Composite $O-g-C_3N_4/\text{Ti}O_2$ for Photocatalytic Application Fabricated by Means of Synthesis of O-Doped Carbon Nitride on the Surface of	203
	Anatase Nanoparticles M. Eh. BONDARENKO, P. M. SYLENKO, Yu. M. SOLONIN, A. V. RAGULYA, N. I. GUBARENI, M. N. ZAHORNYI, O. Yu. KHYZHUN, and	
	N. Yu. OSTAPOVSKA	265
	Comparative Study of Ni(II) and Cu(II) Adsorption by As-Prepared and Oxidized Multi-Walled N-Doped Carbon Nanotubes	
	Renata BALOG, Viktoria SIMON, Maryna MANILO, Laszlo VANYOREK, Zoltan CSOMA, and Sandor BABANY	283
	Structural Features of Polymer Nanocomposite LDPE–	200

© Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, 2020

CONTENTS, Iss. 2 (Vol. 18)

MWCNT in the Percolation Transition Region of Electrical Conductivity M.A. ALIEKSANDROV, A. I. MISIURA, T. M. PINCHUK- RUGAL, Yu. E. GRABOVSKII, A. P. ONANKO, O. P. DMYTRENKO, M. P. KULISH, F. I. PAVLENKO,	
T. O. BUSKO, I. P. PUNDYK, A. M. GAPONOV, and A. I. LESIUK	299
Surface Magnetic Properties and Magnetization Dynamics of Magnetite Nanoparticles Doped with Platinum Ions	
M. M. BATAIEV, Yu. M. BATAIEV, O. M. LAVRYNENKO, and O. A. KORNIENKO	311
Synthesis of Monocrystalline Graphite on N1 and Fe Substrates V. Ye. PANARIN, M. Ye. SVAVIL'NYI, and	
V. O. MOSKALYUK Nanoscale Structures of Laser–Arc Welded Joints of High-Strength Low-Alloy Steels	321
O. M. BERDNIKOVA, A. V. BERNATSKYI, V. D. POZNIAKOV, T. O. ALEKSEIENKO,	
V. M. SYDORETS, and O. I. BUSHMA Metal Replica of the Surface of the Nanostructured	333
Template As a Tool of 'Smart' Textile M. Yu. BARABASH, N. P. SUPRUN, D. O. HRYNKO, A. A. KOLESNICHENKO, D. S. LEONOV, and S. O. SPERKACH	345
Nanosized Structure Formation by Trampoline Ion- Plasma Sputtering	
P. M. LYTVYN, Iu. M. NASIEKA, B. M. ROMANIUK, V. F. SEMENIUK, N. I. SEMENIUK, V. V. STRELCHUK, V. I. STYOPKIN, and V. M. TKACH	357
Electron-Beam Physical Deposition within the Vacuum of Biologically Pure (Ligandless) Iron Oxide Nanoparticles	
S. E. LITVIN, Yu. A. KURAPOV, O. M. VAZHNYCHA, Ya. A. STEL'MAKH, S. M. ROMANENKO, and O. I. ORANSKA	373
Mechanochemical Synthesis of Nanopowders of Boride– Silicide Compositions I. V. KUD. L. I. IEREMENKO, L. A. KRUSHYNSKA.	
D. P. ZYATKEVYCH, O. B. ZGALAT-LOZYNSKYY, R. V. LYTVYN, and O. V. MYSLYVCHENKO	393
Multilayer Granules of Ammonium Nitrate with Nanostructured Porous Layers: Production Technology and Quality Indicators	
A. E. ARTYUKHOV and J. KRMELA Final Drying of Ammonium Nitrate Granules with	403
Nanoporous Structure in Multistage Shelf Apparatuses: Embodiment and Technological Parameters	491
Effect of Chitosan Coating on the Structure and	121

ISSN 1816-5230. Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. 2020. Vol. 18, Iss. 2 VII

CONTENTS, Iss. 2 (Vol. 18)

Properties of Highly-Porous Bioceramic Scaffolds for Bone Tissue Engineering O. Eu. SYCH, A. P. IATSENKO, T. V. TOMILA, O. I. BYKOV, A. CHODARA, R. MUKHOVSKYI, J. MIZERACKI, S. GIERLOTKA, W. ŁOJKOWSKI, and Y. I. YEVYCH

437

Scientific Editor of the 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

ISSN 1816-5230. Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. 2020. Vol. 18, Iss. 2

VIII

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 № UA058201720313291001201001901 в банке ГУГКСУ в г. Киеве код банка 820172 код ЗКПО: 05417331 для «Поставщика» — Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины Свидетельство плательщика налога № 36283185 ИНН 054173326066 Код назначения платежа: 25010100 НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РИО ИМФ НАНУ ОСНОВАНИЕ: предоплата 100% в иностранной валюте (долларах США, евро) через соответствующие банкикорреспонденты АО «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 № UA60322313000002530800000067 MOO 322313 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 почтовой пересылки для подписчиков в Украину подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 312 грн., тома — 1248 грн.; для подписчиков в страны СНГ подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 37 US\$, тома — 148 US\$; для иностранных подписчиков вовне СНГ подписная стоимость: одного экземпляра выпуска - 40 US\$ (37 EUR), тома - 160 US\$ (148 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 № UA60322313000002530800000067, МФО 322313

НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для ИМФ НАНУ «Плательщик»:

00	OCHOBANNE: IDEGOINATA 10070				
№	Наименование	Ед. изм.	Кол-во	Цена	Сумма
1	сборник «Наносистеми, наноматеріали,	экз.	4	37 US	148 US
	нанотехнології» (включая доставку почтой)				
	Сумма к оплате				148 US\$

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2020

IX

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 160 US\$ (or 148 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. UA60322313000002530800000067, MFO 322313 in the Kyiv's Branch of JSC 'The State Export-Import Bank of Ukraine' (Joint Stock Company 'Ukreximbank')

(11^h Bulvarno-Kudriavska 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 Office:

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. 2020

Х

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 и др. 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, содержания аннотаций на украинском и английском языках должны быть идентичными по смыслу.

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

8. Надписи на рисунках (особенно на полутоновых) надо по возможности заменить буквенными обозначениями (набранными на контрастном фоне), а кривые обозначить цифрами или различного типа линиями/маркерами, разъясняемыми в подписях к рисункам или в тексте. На графиках все линии/маркеры должны быть чёрного цвета и достаточных толщин/размеров для качественного воспроизведения в уменьшенном в 2–3 раза виде (рекомендуемая ширина рисунка — 12,7 см). Снимки должны быть чёткими и контрастными, а надписи и обозначения должны не закрывать существенные детали (для чего можно использовать стрелки). Вместо указания в подтекстовке увеличения при съёмке желательно проставить масштаб (на контрастном фоне) на одном из идентичных снимков. На графиках подписи к осям, выполненные на языке статьи, должны содержать обозначения (или наименования) откладываемых величии 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. 2020

XI

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).

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 Uporiadkuvannya Defektnoyi Struktury на 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: $\label{eq:http://www.cas.org/content/references/corejournals; http://rmp.aps.org/files/rmpguapb.pdf; http://images.webofknowledge.com/WOK46P9/help/WOS/A_abrvjt.html; \\$

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, привелённое только в англоязычном оглавлении соответствующего выпуска, и официальное транслитерированное название сборника (см. также сайт).

12. Корректура авторам может быть выслана электронной почтой 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 адре-су: 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

рукопись на английском (украинском) языке. Мы подтверждаем, что эта публикация не нарушает авторского права других лиц или организаций.

Подписи авторов: (Ф.И.О., дата, адрес, тел., e-mail) При этом за авторами сохраняются все остальные права как собственников этой рукописи. Авторы могут получить опубликованный выпуск со своей статьёй в редакции сборника по вышеуказанному адресу (тел. №№: +380 44 4229551, +380 44 4249042, +380 44 4241221), а также загрузить pdf-файл статьи с сайта сборника: http://www.imp.kiev.ua/nanosys/ru/articles/index.html.

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2020

XII

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 Editorial 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. М. Radchenko, Vplyv Uporyadkuvannya Defektnoyi Struktury на Transportni Vlastyvosti

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2020 XIII

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</u> formats 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)

XIV

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2020

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. 2020

XV

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. 2020

XVI

© 2020 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 05.70.Fh, 11.15.Ex, 11.30.Qc, 11.30.Rd, 64.60.Bd, 81.05.Xj, 87.15.B-

Киральность и спонтанное нарушение рацемичности в наносистемах

А. В. Бабич, В. Ф. Клепиков, Е. А. Мелякова

Институт электрофизики и радиационных технологий НАН Украины, ул. Чернышевского, 28, а/я 8812, 61002 Харьков, Украинаⁱ

Рассмотрена проблема описания спонтанного нарушения симметрии для рацемических смесей зеркально диссимметричных молекул. Периоды пространственно-периодических фаз, возникающих при спонтанном нарушении симметрии, несоизмеримы с периодом кристаллических решёток и могут иметь размеры порядка наномасштабов. Обсуждается влияние флуктуаций поля параметров порядка на применимость приближения среднего поля для описания критических явлений при спонтанном нарушении симметрии.

Розглянуто проблему опису спонтанного порушення симетрії для рацемічних сумішей дзеркально диссиметричних молекул. Періоди просторово-періодичних фаз, що виникають при спонтанному порушенні симетрії, неспільномірні з періодом кристалічних ґратниць і можуть мати розміри порядку наномасштабів. Обговорюється вплив флюктуацій поля параметрів порядку на застосовність наближення середнього поля для опису критичних явищ при спонтанному порушенні симетрії.

The problem of description of spontaneous breaking of symmetry for racemic mixtures of mirror-dissymmetric molecules is considered. The periods of spatially periodic phases arising during spontaneous breaking of symmetry are incommensurable with the period of crystal lattices and can have sizes of the order of nanoscales. The influence of fluctuations of the field of order parameters on the applicability of the mean field approximation for the description of critical phenomena in spontaneous breaking of symmetry is discussed.

Ключевые слова: киральная чистота, рацемичность, теория поля, фазовые переходы.

Ключові слова: кіральна чистота, рацемічність, теорія поля, фазові

217

переходи.

Key words: chiral purity, racemism, field theory, phase transitions.

(Получено 4 декабря 2019 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Открытие Пастером киральной оптической изомерии веществ положило начало многолетним попыткам физиков, химиков и найти объяснение этому явлению биологов и дать его теоретическое описание. Оказалось, что наиболее важные вещества (аминокислоты, сахара и т.д.), из которых построены живые организмы, состоят из нейтральных молекул, то есть могущих существовать в двух зеркально симметричных пространственных формах, но встречаются в биосфере только в одной из этих форм. Предлагалось множество механизмов описания этого, в том числе и такие как, например, спонтанное нарушение чётности в слабых взаимодействиях. Наблюдающиеся коренные отличия веществ, обладающих оптической изомерией, в «живой» и «неживой» природе состоят в рацемичности объектов (которая и приводит к оптической «неживых» нейтральности смесей равного количества «правых» и «левых» молекул вещества, полученного экспериментальным путём).

Чтобы адекватно описать фазовые переходы, связанные с зарождением «живой» природы из «неживой», необходимо, на наш взгляд, использовать в качестве поля параметра порядка (ППП) периодические функции типа:

$$\varphi(\boldsymbol{x}) = \varphi\left(\frac{N_D(\boldsymbol{x}) - N_L(\boldsymbol{x})}{N_D(\boldsymbol{x}) + N_L(\boldsymbol{x})}\right),\tag{1}$$

определяющиеся соотношением количества «правых» (N_D) и «левых» (N_L) молекул в точке *x*; при этом $\phi(x) = 0$ в случае рацемической фазы $(N_D = N_L)$.

В живой природе, как известно, доминирует абсолютная киральная чистота: все аминокислоты — это левые, а сахара — правые зеркальные изомеры [1].

В физике есть два основных типа описания взаимодействий: а) дальнодействие, б) близкодействие.

Близкодействие обеспечивается введением в энергию системы градиентных слагаемых для описания взаимодействия бесконечно близких друг к другу степеней свободы поля, значение $\varphi(x)$ которого в любой точке пространства представляет собой отдельную степень свободы поля.

218

Анализ фазовых превращений для ППП типа $\varphi(x)$ требует включения в энергию систем конкурирующих между собой градиентных слагаемых (в том числе высших производных ППП) [1–10]. При этом нарушение чётности по x и $\varphi(x)$ может быть реализовано в форме спонтанного нарушения консолидированной чётности (СНКЧ): $\varphi(\pm x) = \pm \varphi(x)$. Спонтанное нарушение симметрии (СНС) представляет собой один из примеров параметрической эволюции систем. Особый интерес представляют компенсирующие реакции на СНС, восстанавливающие нарушенную симметрию. Вообще, компенсационные (калибровочные) правила и симметрии доминируют в описании эволюции и стабильности в природе.

Калибровочный принцип лежит также в основе объединения всех взаимодействий. В соответствии с калибровочным принципом все взаимодействия в природе возникают из лагранжианов, инвариантных относительно локальных преобразований симметрии, и поэтому он является самым важным открытием современной физики частиц и полей. Изучение калибровочных полей главная задача физики [1]. Компенсационные (калибровочные) правила и симметрии доминируют в описании эволюции и стабильности в природе.

Реакция физических систем на любые воздействия, как правило, носит компенсирующий характер. Это — и закон Ньютона, и принципы относительности Галилея и Эйнштейна, принцип Ле-Шателье, принцип симметрии Кюри, принцип неопределённости в квантовой теории и калибровочная инвариантность.

Конкуренция, компромисс и компенсация обеспечивают восстановление нарушенной симметрии и диктуют правила отбора для лагранжианов. Особый интерес при этом вызывают взаимодействия не только амплитуд физических полей, но и степеней свободы полей, которые комплектуются из градиентных слагаемых полей параметра порядка (ППП) по принципу близкодействия, без которых невозможно описать многие пространственномодулированные структуры ППП как экстремумы свободной энергии.

Эволюция физических систем регулирует процессы установления равновесия и восстановления симметрии, которые развиваются непрерывно: или явно (в реальном времени — это обычная эволюция), или неявно (параметрическая эволюция, сопутствующая СНС).

Современная физика строится на основе лагранжианов (гамильтонианов), содержащих, как правило, только первые производные полей и координат. Это ограничение не позволяет рассмотреть многие процессы в физике критических явлений, ядерной физике и физике частиц и полей, космологии и т.д.

В последнее время в различных областях физики нередко рассматриваются теории с высшими производными (см., например, [2-6]). Чаще всего, это имеет место в неточечных теориях, где элементарные объекты имеют ненулевую размерность: струны, мембраны, *d*-браны и т.п. По-видимому, введение высших производных необходимо для лагранжианов, описывающих ускоренное расширение (сжатие) Вселенной, как и вообще при исследовании её скрытого «тёмного» сектора, а также в теории солитонов. Кроме того, соответствующий формализм в таких теориях позволяет улучшить свойства сходимости диаграмм Фейнмана, служит эффективным способом регуляризации.

Простейшие лагранжианы с высшими производными неизбежны также в теории фазовых превращений, как и вообще в случаях СНКЧ. Благодаря одномерности полевых градиентов удаётся при этом решить точно вариационную проблему, определяемую дифференциальными уравнениями (ДУ) высших порядков.

Градиентные слагаемые в потенциальной энергии (лагранжиане) полевой физической системы играют особо важную роль, так как они описывают характерное для теории поля близкодействие, которое выражает собой взаимодействие степеней свободы поля в соседних (в пространстве) бесконечно близких точках.

Однако это взаимодействие (и конкуренция, и компенсация) для степеней свободы поля требует включения в энергию нескольких (двух или более) градиентных членов. Хотя бы один из этих членов должен содержать высшие (выше первой) производные полей.

Так, например если поле $f(x) \sim f_0 e^{ikx}$, где f_0 и k — малые амплитуда и масштаб, то в энергии надо учесть в первую очередь слагаемые $f^2 \sim f_0^2$, $(f'')^2 \sim f_0^2 k^4$, а не член $(f')^4 \sim f_0^4 k^4$ и т.п.

Периодические структуры ППП имеют в широкой области параметров периоды порядка наномасштабов. Модели такого типа также необходимы в связи с переходом материаловедческих исследований в диапазон наномасштабов, требующим преодоления двух барьеров — технологического и фундаментального физического.

2. МОДУЛИРОВАННЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ ПАРАМЕТРОВ ПОРЯДКА

Рассмотрим теорию скалярного стационарного вещественного поля $\phi(x)$ с одномерными градиентами. Описание СНС для консолидированной чётности ($\phi(\pm x) = \pm \phi(x)$) требует конструирования лагранжиана для поля $\phi(x)$, значения которого в пространственной точке *x* являются обобщёнными координатами данной системы, имеющей бесконечное число степеней свободы. Взаимодействующие соседние в пространстве степени свободы, описываемые градиентами ППП, соответствуют принципу близкодействия, характерному для полевых теорий. Для описания СНС в полевой системе необходимо обеспечить превращение симметричной фазы с $\varphi(x) \equiv 0$ в модулированную (длиннопериодическую, несоразмерную) фазу $\varphi(x)$ с бесконечно малой амплитудой и бесконечно большим периодом *T* путём фазового перехода (ФП) II рода. Свободная энергия системы (соответствующая её потенциальной энергии) имеет вид [9, 10]:

$$\Phi = \frac{1}{T} \int_{0}^{T} L dx = \frac{1}{T} \int_{0}^{T} dx \left\{ \left(\phi'' \right)^{2} - g \left(\phi \phi' \right)^{2} + \gamma \left(\phi' \right)^{2} + q \phi^{2} + \frac{p}{2} \phi^{4} + \frac{h}{3} \phi^{6} \right\}, \quad (1)$$

где g, γ , q, p, h — параметры, зависящие от внешних и внутренних условий.

Вариационное уравнение Эйлера–Пуассона, реализующее экстремум функционала Φ (1), имеет вид:

$$\varphi^{(IV)} + g \left\lfloor \varphi^2 \varphi'' + \varphi \varphi'^2 \right\rfloor - \gamma \varphi'' + q \varphi + p \varphi^3 + h \varphi^5 = 0.$$
 (2)

Вариационная задача по поиску периодических фаз:

$$\varphi(x+T) = \varphi(x), \ L\left(x+\frac{T}{2}\right) = L(x), \ \varphi_{q;H}\left(x+\frac{T}{4}\right) = \Psi_{H;q}(x), \quad (3)$$

где L(x) — лагранжиан, позволяет (в некоторых областях параметров g, γ , q, p, h) получить точные выражения для фаз типа семейств состояний ${\phi'}^2 = c + A(\phi^2)$, допускающих как чётные, так и нечётные по x решения. Это стало возможным благодаря использованию модели ϕ^6 , которая также допускает рассмотрение $\Phi\Pi$ I рода.

Дальнейшая минимизация энергии Ф по произвольным константам интегрирования решает задачу отыскания фаз, соответствующих абсолютному минимуму потенциальной энергии Ф, причём роль параметра порядка в некоторых случаях выполняет среднее значение ППП $\langle \phi(x) \rangle_T$. В отдельных областях многомерной (g, γ, q, p, h) фазовой диаграммы системы в цепочке ФП от фазы с $\phi = 0$ к упорядоченной фазе с ϕ const есть только ФП II рода (хотя возможны и ФП I рода, для описания которых в модель и был введён член $\propto \phi^6$). Цепочка фаз при этом имеет вид: $0 \rightarrow MSI \rightarrow MSII \rightarrow N$, где MSI и MSII — модулированные фазы; N — фаза с $\phi(x) = \text{const} \neq 0$. Параметр порядка $\phi(x)$ носит локальный характер, т.к. для чётно-нечётной фазы MSI $\langle \phi(x) \rangle_T = 0$. В фазе $MSII \langle \phi(x) \rangle_T \neq 0$, и ФП II рода. $MSI \leftrightarrow MSII$ при $\phi^{72} = A(\phi^2), c = 0$.

В случае c = 0 реализуется вырожденная фаза:

$$\varphi(x) = \alpha/\mathrm{ch}\left(\beta x\right),\tag{4}$$

в виде стационарного белл-солитона; при этом $T(c)_{c\to 0} |\ln |c|| \to \infty$. Редукция по подгруппам группы вращений, обусловленная понижением размерности пространства d, означает, что для d = 2невозможно различать ферми- и бозе-поля (группа 2 мерных поворотов абелева и не допускает введение понятия спина полей). В случае d = 1 группа вращений вырождается в группу отражений, и примитивными аналогами d-мерных полей с целыми и полуцелыми спинами являются чётные и нечётные поля, как это имеет место в скалярных моделях с одномерными градиентами, рассматриваемых в данной работе.

Как известно, оператор G, переводящий бозе-поля в фермиполя и наоборот обладает свойством $G^2 = P$, где P — оператор трансляций. Соответствующая этим преобразованиям симметрия получила название «суперсимметрия» [7, 8]. Здесь показано, что для скалярных полей $\varphi(x)$ с одномерными градиентами, которые переводят чётные поля в нечётные и наоборот, реализуется дискретный вариант суперсимметрии, так как $L(x \pm T/2) = L(x)$, а операция дискретного сдвига на T/4, реализующая чётнонечётную симметрию. повторённая дважды. соответствует трансляционной симметрии лагранжиана для полей $\phi(x)$. исследуемых в данной работе.

Таким образом, чётно-нечётная симметрия фазы MSI является локальным дискретным примером суперсимметрии (так как путём сдвига на T/4 чётная фаза может быть превращена в нечётную и наоборот).

Сама же симметричная фаза $\phi(x) \equiv 0$ является глобально суперсимметричной, так как функция $\phi(x) \equiv 0$ — это единственная функция, которая одновременно является как чётной, так и нечётной. Присутствие суперсимметрии в природе обычно связывают с возможным открытием частиц — суперпартнёров в области сверхвысоких энергий. Однако дискретная суперсимметрия (и её спонтанное нарушение), а также соответствующие свойства операторов шрёдингеровского типа в квантовой механике могут, как мы видим, проявляться и при низких энергиях.

3. ГРАНИЦЫ ПРИМЕНИМОСТИ ПРИБЛИЖЕНИЯ СРЕДНЕГО ПОЛЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

В предыдущем разделе при обсуждении критических явлений использовалось так называемое приближение среднего поля (ПСП). Предсказания теорий в ПСП носят качественно верный характер. Например, предсказываемая ими степенная зависимость основных термодинамических величин от приведённой температуры действительно наблюдается в экспериментах; при этом, однако, численные значения степенных показателей (называемых обычно критическими индексами) оказываются вблизи точки перехода отличными от их экспериментальных значений. Важным вопросом физики критических явлений является вопрос об области применимости ПСП. Известно, что в ряде случаев ПСП неприменимо в области, близкой к точке фазового перехода. В этом случае приходится использовать более сложные методы, одним из которых является метод ренормгруппы, впервые применённый к исследованию ФП Вильсоном. Одним из важных параметров моделей, применяемых для описания критических явлений, является размерность пространства d, которая рассматривается как непрерывная величина. Связано это с существованием так называемых критических размерностей (КР) — нижней и верхней. Если размерность пространства меньше нижней КР, то в такой системе возникновение упорядоченных состояний невозможно из-за сильных флуктуаций. Верхняя КР определяет применимость теорий среднего поля для описания критических явлений. Если размерность пространства больше нижней, но меньше верхней КР, то возникновение упорядоченных состояний возможно, но флуктуации достаточно велики, чтобы сделать применение теорий, основанных на рассмотрении средних равновесных значений термодинамических величин, невозможным. В пространстве же большей размерности флуктуации подавлены, и предсказания теории среднего поля верны. Критические размерности важны не только как границы, определяющие степень влияния флуктуаций. Их значения также необходимы для вычисления критических показателей во флуктуационной области с помощью асимптотических методов, основанных на применении ренормгруппы.

Рассмотрим систему с гамильтонианом, обобщающим (10) на случай систем с анизотропной модуляцией:

~

$$H = \int d^{m} x_{i} d^{d-m} x_{c} \left\{ \frac{r}{2} \varphi^{2} + \frac{\gamma}{2} \left(\Delta^{\frac{1}{2}}_{i} \varphi \right)^{2} + \frac{\delta}{2} \left(\Delta^{\frac{1}{2}}_{c} \varphi \right)^{2} + \frac{\beta}{2} \left(\Delta^{\frac{p}{2}}_{i} \varphi \right)^{2} + u \varphi^{N+1} \right\}, \quad (5)$$

где $\varphi(x)$ — скалярный ПП; d — размерность физического пространства, r, γ , δ , β , u — материальные параметры. Физическое пространство разбито на два подпространства с размерностями m и d-m, в одном из которых лежат волновые вектора модуляции, а в другом — нет. Они обозначены индексами i и c соответственно. Мы будем считать d и mнепрерывными величинами. Δ_i и Δ_c — операторы Лапласа, действующие в соответствующих подпространствах. При этом $\Delta^{l}(...) = \Delta(\Delta^{l-1})(...)$. Для нецелых значений l соответствующие операторы определяются с помощью обратного фурьепреобразования. В критической точке (КТ) $r(T, X) = \gamma(T, X) = 0$. Далее старший порядок градиентов (*p*) мы будем называть порядком точки Лифшица.

Нижнюю КР можно найти из требования конечности энтропии в точке ФП. Соответствующие вычисления приводят к следующему выражению для нижней КР:

$$d_l = m\left(1 - \frac{1}{p}\right) + 2.$$
 (6)

Верхняя КР может быть найдена из условия, что при $d = d_u$ критическое поведение флуктуационной поправки к термодинамическим величинам должно быть таким же, как у равновесных значений соответствующих величин. Зависимость верхней КР от параметров модели имеет следующий вид [MPL]:

$$d_{u} = m \left(1 - \frac{1}{p} \right) + 2 \frac{N+1}{N-1} \,. \tag{7}$$

Сравнивая (6) и (7), видно что:

$$d_{u} - d_{l} = \frac{4}{N - 1}.$$
 (15)

Таким образом, $\lim_{N\to\infty} (d_u - d_l) = 0$, т.е. область, в которой для описания критических явлений неприменима теория среднего поля, уменьшается с возрастанием нелинейности модели. Это соответствует физическим представлениям о том, что в системах с более сильной связью флуктуации должны быть подавлены.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена проблема описания СНС для рацемических смесей зеркально диссимметричных молекул. Периоды пространственнопериодических фаз, возникающих при СНС, несоизмеримы с периодом кристаллических решёток и могут иметь размеры порядка наномасштабов. Обсуждается влияние флуктуаций ППП на применимость приближения среднего поля для описания критических явлений при СНС.

Робота выполнена при частичной поддержке целевой комплексной программы НАН Украины «Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій» (проект № 62/19-Н).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1. Л. Л. Морозов, Природа, 12: 35 (1984).
- А. М. Поляков, Калибровочные поля и струны (Ижевск: Издательский дом «Удмуртский университет»: 1999).
- 3. D. Baleanu, Journal of Mathematical Physics, 47: 103503 (2006); https://doi.org/10.1063/1.2356797.
- 4. M. M. W. Shawa and A. J. M. Medved, *Phys. Rev. D*, **98**: 086024 (2018); https://doi.org/10.1103/PhysRevD.98.086024.
- 5. Ю. А. Гольфанд, Е. П. Лихтман, Письма в ЖЭТФ, 13: 452 (1971);
 D. V. Volkov and V. P. Akulov, Phys. Lett., 46B: 109 (1973);
 DOI: 10.1016/0370-2693(73)90490-5.
- 6. Л. Э. Генденштейн, И. В. Криве, *УФН*, **146**: 553 (1985).
- A. Michelson, Phys. Rev. B, 16: 121 (1977); A. Michelson, Phys. Rev. B, 16: 577 (1977).
- 8. V. F. Klepikov, Low. Temp. Phys., 44: 1309 (2018); https://doi.org/10.1063/1.5078626.

REFERENCES

- 1. L. L. Morozov, Priroda, 12: 35 (1984) (in Russian).
- 2. A. M. Polyakov, *Kalibrovochnyye Polya i Struny* (Izhevsk: Izdatel'skiy Dom 'Udmurtskiy Universitet': 1999) (in Russian).
- 3. D. Baleanu, Journal of Mathematical Physics, 47: 103503 (2006); https://doi.org/10.1063/1.2356797.
- 4. M. M. W. Shawa and A. J. M. Medved, *Phys. Rev. D*, **98**: 086024 (2018); https://doi.org/10.1103/PhysRevD.98.086024.
- Yu. A. Gol'fand and E. P. Likhtman, *Pis'ma v ZhEhTF*, 13: 452 (1971) (in Russian); D. V. Volkov and V. P. Akulov, *Phys. Lett.*, 46B: 109 (1973); DOI: 10.1016/0370-2693(73)90490-5.
- 6. L. Eh. Gendenshtein and I. V. Krive, UFN, 146: 553 (1985) (in Russian).
- A. Michelson, Phys. Rev. B, 16: 121 (1977); A. Michelson, Phys. Rev. B, 16: 577 (1977).
- 8. V. F. Klepikov, Low. Temp. Phys., 44: 1309 (2018); https://doi.org/10.1063/1.5078626.

Instinute of Electrophysics and Radiation Technologies, N.A.S. of Ukraine, 28, Chernyshevsky Str., P.O. Box 8812, UA-61002 Kharkiv, Ukraine

© 2020 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 05.60.Gg, 33.50.-j, 73.63.Nm, 78.60.Fi, 85.35.-p, 85.60.-q, 85.65.+h

Вплив потенціялу бази на електролюмінесценцію в молекулярній фотодіоді

В. О. Леонов, Є. В. Шевченко, Е. Г. Петров

Інститут теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України, вул. Метрологічна, 14⁶, 03143 Київ, Україна

У роботі досліджено механізм виникнення електролюмінесценції у молекулі-флюорофорі, що має асиметричний розподіл електронної густини на орбіталях, які беруть участь у перенесенні електронів через структуру «електрода 1-молекула-електрода 2». Флюорофор знаходиться в електричному полі, яке створюється міжелектродною ріжницею потенціялів V та потенціялом бази V_G. Потенціяли зсувають положення енергетичних рівнів молекулярних орбіталей молекули флюорофора відносно рівнів Фермі металевих електрод і, таким чином, сприяють виникненню резонансного стрибка електронів між молекулярними орбіталями та станами провідности електрод. Детально аналізуються системи, в яких активними молекулярними орбіталями є найнижча заповнена та вища незаповнена орбіталі. Оскільки центри електронних густин орбіталей розташовані на різній віддалі від електродних поверхонь, це приводить до різних швидкостей перестрибування електронів між зонними станами електрод та орбіталями молекулифлуорофора. Як наслідок, виникає полярність у формуванні електролюмінесценції, яка проявляється в тому, що потужності випромінювання флюорофора при V > 0 та V < 0 помітно відрізняються. Знайдено критичні значення потенціялів, які відповідають вмиканню та вимиканню електролюмінесценції, а також показано залежність цих потенціялів як від положення рівнів енергії орбіталей, задіяних у трансмісії електронів, так і від величини потенціялу бази. Показано також, що за певних значень V_G вмикання електролюмінесценції відбувається при менших за величиною значеннях V. Це може бути використано для контролю електролюмінесценції у молекулярних фотодіодах.

In this work, we studied the mechanism of formation of the electroluminescence in a fluorophore molecule, which has an asymmetric distribution of electron density on the orbitals involved in electron transfer through the 'electrode 1-molecule-electrode 2' structure. The fluorophore is located in an electric field created by the voltage bias V and the gate potential

227

 V_{g} . These potentials shift the position of the energy levels of the molecular orbitals of fluorophore molecule relative to the Fermi levels of metal electrodes and, thus, contribute to the appearance of resonant electron hopping between molecular orbitals and conducting states of the electrodes. Systems are analysed in detail, in which the lowest occupied and highest unfilled orbitals are the active molecular orbitals. As the centres of the electron densities of the orbitals are at various distances from the electrode surfaces, it leads to different electron hopping rates between the band states of the electrodes and the fluorophore orbitals. As a result, polarity arises in the formation of electroluminescence that manifests itself in the fact that the radiation powers of fluorophore at V > 0 and V < 0are noticeably different. The critical values of the potentials corresponding to the switching-on and switching-off of electroluminescence are found, and the dependence of these potentials on both the position of the energy levels of the orbitals involved in the electron transmission and the gate potential is shown. As shown, at certain values of V_G , electroluminescence is switched on at lower values of V. This can be used for controlling the electroluminescence in molecular optoelectronics.

В работе исследован механизм возникновения электролюминесценции в молекуле-флуорофоре, который имеет асимметричное распределение электронной плотности на орбиталях, участвующих в переносе электронов через структуру «электрод 1-молекула-электрод 2». Флуорофор находится в электрическом поле, создаваемом межэлектродной разностью потенциалов V и потенциалом базы V_G. Потенциалы смещают положение энергетических уровней молекулярных орбиталей молекулы флуорофора относительно уровней Ферми металлических электродов и, таким образом, способствуют возникновению резонансного перескока электронов между молекулярными орбиталями и проводящими состояниями электродов. Детально анализируются системы, в которых активными молекулярными орбиталями являются низшая заполненная и высшая незаполненная орбитали. Поскольку центры электронных плотностей орбиталей находятся на различном расстоянии от электродных поверхностей, это приводит к различным скоростям перескока электронов между зонными состояниями электродов и орбиталями молекулы-флуорофора. Как результат, возникает полярность в формировании электролюминесценции, проявляющаяся в том, что мощности излучения флуорофора при V > 0 и V < 0 заметно отличаются. Найдены критические значения потенциалов, соответствующие включению и выключению электролюминесценции, а также показана зависимость этих потенциалов как от положения уровней энергии орбиталей, задействованных в трансмиссии электронов, так и величины потенциала базы. Показано также, что при определённых значениях V_G включение электролюминесценции происходит при меньших по величине значениях V. Это может быть использовано для контроля электролюминесценции в молекулярных фотодиодах.

Ключові слова: ґенерація фотона, флюорофор, потенціял закривки, молекулярна електролюмінесценція, оптоелектроніка. Key words: photon generation, fluorophore, gate potential, molecular electroluminescence, single-molecule device.

Ключевые слова: генерация фотона, флюорофор, потенциал затвора, молекулярная электролюминесценция, одномолекулярное устройство.

(Отримано 2 грудня 2019 р.)

1. ВСТУП

Сучасний розвиток оптоелектроніки спрямований на мініятюризацію її функціональних одиниць — фотодіод і фототранзисторів. Стоїть задача створення нанопристроїв, в яких ґенерація фотонів відбувається за рахунок енергії електронів, що транспортуються через поодиноку молекулу.

У зв'язку з цим одним із важливих об'єктів вивчення стало з'єднання «метал 1-молекула-метал 2» (1М2-система), де вольтамперні характеристики істотно відрізняються від лінійних [1-4]. Для виконання функції фотодіоди до складу 1М2-систем включають молекули-барвники, піґменти чи то молекули порфірину, які відповідальні за ґенерацію фотонів [5-10]. Механізм ґенерації фотонів полягає в тому, що за ріжниці потенціялів на електродах V стає можливою непружня трансмісія електрона від одної електроди до другої з утворенням збудженого стану молекули. Подібний процес відбувається і в органічних фотодіодах, але у випадку молекулярної фотодіоди є істотна відмінність. Вона полягає в тому, що в такій нанорозмірній 1М2-системі стає можливим утворення поверхневих плазмонів, які здатні підсилювати на порядок або більше інтенсивність випромінювання молекули [11, 12, 13].

Механізм непружньої трансмісії зумовлений стрибковими та дистанційними суперобмінними електрон-транспортними процесами, в яких беруть участь зарядово-нейтральні та йонізовані стани молекули [14–17]. При цьому фотоемісія може бути уніабо біполярною [11, 18], що залежить від розподілу електронної густини на молекулярних орбіталях (МО), які беруть участь в електронній трансмісії. Було показано, що поряд з електростатичним (Штарковим) механізмом формування біполярної електролюмінесценції (ЕЛ) має місце також кінетичний механізм. Останній зумовлений відмінністю контактних швидкостей стрибка електрона між МО флюорофора та зонними станами електрод [19]. Ефективність обох механізмів формування полярности ЕЛ визначається тим, як сильно величина V відрізняється від значень критичних ріжниць потенціялів $V_{\lambda}^{(\pm)}$. Останні відповідають тим неґативним або позитивним значенням V, за яких енергії МО флюорофора ε_{λ} збігаються із хемічними потенціялами μ_1 і μ_2 електрод.

Метою цієї роботи є з'ясування механізму реґуляції ЕЛ, зумовленого сумарним впливом міжелектродної ріжниці потенціялів V та потенціялу бази V_G на положення рівнів енергії МО флюорофора. При цьому роль потенціялу V_G здійснюється через зміну величин $V_{\lambda}^{(\pm)}$. У якості активних орбіталей розглядаються вища заповнена та найнижча незаповнена молекулярні орбіталі (НОМО та LUMO відповідно), чиї енергетичні рівні потрапляють або не потрапляють у трансмісійне вікно. Опис процесу формування ЕЛ в 1M2-системі розглядається як кінетичний процес, в якому електронна трансмісія «керується» ймовірностями знайти електронні терми молекули в різних її зарядових станах.

2. МОДЕЛЬ ТА ОСНОВНІ ФОРМУЛИ

Ми використовуємо найбільш розповсюджений модель флюорофора з двома робочими орбіталями, — НОМО та LUMO, — енергії яких позначимо як ε_H і ε_L відповідно. Передбачається, що основна електронна густина на вказаних орбіталях відстоїть від поверхні електроди 1 на віддалях η_H та η_L . Зв'язок орбіталей з електродами характеризується параметрами $\Gamma_{1,2}^{(L,H)}$ (рис. 1). Для виникнення ЕЛ необхідне виконання умови



 $|eV| \ge \hbar \omega$, (1)

Рис. 1. Схема формування збудженого стану молекули-флюорофора в рамках НОМО-LUMO-моделю. Якщо ріжниця хемічних потенціялів електрод 1 і 2 $\mu_1 - \mu_2$ перевищує LUMO-HOMO-щілину $\varepsilon_L - \varepsilon_H$, то при $\mu_1 > \varepsilon_L$ і $\mu_2 < \varepsilon_H$ електрон з електроди 1 потрапляє на LUMO-рівень, а електрон із двічі заповненого НОМО-рівня уходить на електроду 2. Як результат, основний стан флюорофора M_0 з енергією $E_0 = 2\varepsilon_H$ перетворюється в збуджений стан M_* з енергією $E_* = \varepsilon_H + \varepsilon_L$.¹

де e = -|e| є заряд електрона, $\hbar\omega = \Delta \varepsilon = \varepsilon_L - \varepsilon_H$ — енергія оптичного переходу в молекулі-флюорофорі. При цьому рівні енергій НОМО та LUMO мають потрапляти до трансмісійного вікна:

$$\varepsilon_L < \mu_1, \ \varepsilon_H > \mu_2 \ (V > 0)$$
 (2)

або

$$\varepsilon_L < \mu_2, \ \varepsilon_H > \mu_1 \ (V < 0).$$
 (3)

У процесі міжелектродного транспорту електронів флюорофор може перебувати в основному синґлетному (0), збудженому синґлетному (S), збудженому триплетному (T), а також двох йонізованих (+ та –) електронних станах. Переходи між станами здійснюються за рахунок взаємодії молекули з електродами, внутрішньомолекулярних взаємодій, а також взаємодії із зовнішнім електромагнетним полем. Вирази для відповідних швидкостей переходів $\kappa_{mm'}$ та їхніх залежностей від ріжниці потенціялів V наведено в [17–19]. Припускаючи стрибковий механізм електронної трансмісії, приходимо до системи рівнянь балансу для заселеностей стану m:

$$dP_{m}/dt = -\sum_{m'} [q_{mm'}P_{m} - q_{m'm}P_{m'}].$$
(4)

Серед $m \rightleftharpoons m'$ -переходів є ті, які відбуваються між незарядженими 0-, S- та T-станами молекули. Вони характеризуються швидкостями

$$q_{mm'} = \left[\delta_{m,0}\left(\delta_{m',S} + 3\delta_{m',T}\right) + \delta_{m,S}\left(\delta_{m',0} + \delta_{m,T}\left(\delta_{m',0} + \delta_{m',S}\right)\right)\right] K_{mm'}^{(i)} .$$
(5)

Другий тип швидкостей переходів:

$$q_{mm'} = \left(\delta_{m',0} + \frac{1}{2}\delta_{m',S} + \frac{3}{2}\delta_{m',T}\right)K_{mm'}, \ q_{m'm} = \left(2\delta_{m',0} + \delta_{m',S} + \delta_{m',T}\right)K_{m'm} \ (6)$$

виражається через швидкості перезарядки $K_{mm'} = \sum_{r=1,2} K_{mm'}^{(r)}$, де

$$\begin{split} K_{mm'}^{(r)} &= \frac{\Gamma_{\lambda}^{(r)}}{\hbar} \times \\ \times \Big[1 - N(\Delta E_{mm'}^{(r)}) \Big] \Big[\delta_{m',0} \left(\delta_{m,+} \delta_{\lambda,H} + \delta_{m,-} \delta_{\lambda,L} \right) + \delta_{m',S(T)} \left(\delta_{m,+} \delta_{\lambda,L} + \delta_{m,-} \delta_{\lambda,H} \right) \Big]. \end{split}$$
(7)
Тут функції

$$N(\Delta E_{\pm j}^{(r)}) = \left\{ \exp\left[\Delta E_{\pm j}^{(r)} / (k_{\rm B}T)\right] + 1 \right\}^{-1}, \ N(\Delta E_{j\pm}^{(r)}) = 1 - N(\Delta E_{\pm j}^{(r)})$$
(8)

задають режим стрибкового перенесення електронів у системі 1M2, що досягається шляхом зміни знаку трансмісійних щілин

$$\Delta E_{+j}^{(r)} = (E_{+} + \mu_{r}) - E_{j}, \ \Delta E_{-j}^{(r)} = E_{-} - (E_{j} + \mu_{r})$$
(9)

для j = 0, S, T. Так, наприклад, якщо до якихось значень $V < V_{\lambda}^{(\pm)}$ щілина $\Delta E_{\pm j}^{(r)}$ позитивна, то енергія 1M2-системи з молекулою, яка знаходиться в одному зі станів j = 0, S, T, буде перевищувати енергію тієї ж системи, але з молекулою, яка знаходиться у йонізованому стані + або –. Таким чином, за допомогою ріжниці потенціялів V можна змінювати знак трансмісійних щілин і фіксувати 1M2-систему в стані, де молекула буде знаходитися переважно в збудженому стані S (T), створюючи тим самим необхідні умови для ЕЛ.

У даній роботі розглядається додатковий механізм реґулювання трансмісії електронів за допомогою електричного поля закривки. В цьому випадку зсув рівнів енергії ε_{γ} орбіталей $\lambda = L$, Hзумовлений міжелектродною ріжницею потенціялів V та потенціялом бази V_{G} . Обмежуючись лінійним наближенням, маємо:

$$\varepsilon_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda}^{(0)} - |e| V \eta_{\lambda} - |e| V_{G}.$$
⁽¹⁰⁾

Тут $\varepsilon_{\lambda}^{(0)}$ — положення незсунутого рівня енергії МО, у якої основна локалізація електронної густини розташована на віддалі η_{λ} від електроди 1 (рис. 1).

Розглянемо ситуацію, коли локалізації електронів на НОМО та LUMO помітно відрізняються, внаслідок чого Кулонова й обмінна кореляції між електронами, які знаходяться на НОМО і LUMO, мало впливають на енергії молекули E_m у станах m = 0, S, T, +, -, що задіяні у формуванні ЕЛ. Тому $E_0 \simeq 2\varepsilon_H$, $E_S \simeq E_T \equiv E_* = \varepsilon_H + \varepsilon_L$, $E_+ \simeq \varepsilon_H$, $E_- = 2\varepsilon_H + \varepsilon_L$ (див. подробиці в [16–18]), і, таким чином, за допомогою (10) одержуємо аналітичну залежність трансмісійних щілин (9) від V та V_G . Наприклад,

$$\begin{split} \Delta E_{\scriptscriptstyle +*}^{(r)} &= -\varepsilon_{\scriptscriptstyle LF} + \mid e \mid V\left(\eta_{\scriptscriptstyle L} - \delta_{\scriptscriptstyle r,2}\right) + \mid e \mid V_{\scriptscriptstyle G}, \\ \Delta E_{\scriptscriptstyle -*}^{(r)} &= -\varepsilon_{\scriptscriptstyle FH} - \mid e \mid V\left(\eta_{\scriptscriptstyle H} - \delta_{\scriptscriptstyle r,2}\right) + \mid e \mid V_{\scriptscriptstyle G}, \end{split}$$

де $\varepsilon_{LF} = \varepsilon_L - E_F > 0$ ($\varepsilon_{FH} = E_F - \varepsilon_H > 0$) є незсунутою електричним полем енергетична віддаль між рівнем Фермі електроди та рівнем LUMO (HOMO).

Трансмісійні щілини (9) змінюють свій знак при $\Delta E_{\pm j}^{(r)} = 0$, тобто при $V = V_{\pm j}^{(r)}$. З цієї умови випливають такі вирази для полів перезарядки $V_{\pm j}^{(r)}$ та, відповідно, критичних полів $V_{\lambda}^{(\pm)}$:

$$V_{+*}^{(1)} = V_{-0}^{(1)} \equiv V_{L}^{(+)} = \frac{\varepsilon_{LF}/|e| - V_{G}}{\eta_{L}}, \quad V_{+*}^{(2)} = V_{-0}^{(2)} \equiv V_{L}^{(-)} = -\frac{\varepsilon_{LF}/|e| - V_{G}}{1 - \eta_{L}},$$

$$V_{-*}^{(1)} = V_{+0}^{(1)} \equiv V_{H}^{(-)} = -\frac{\varepsilon_{FH}/|e| + V_{G}}{\eta_{H}}, \quad V_{-*}^{(2)} = V_{+0}^{(2)} \equiv V_{H}^{(+)} = \frac{\varepsilon_{FH}/|e| + V_{G}}{1 - \eta_{H}}.$$
(11)

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ДИСКУСІЯ

Потужність випромінювання молекули-флюорофора у з'єднанні 1M2 виражається формулою [19]

$$W = W_{\rm spont} P_{\rm S} \,, \tag{12}$$

де $W_{\rm spont} = 4\omega^2 |\mathbf{d}_s|^2/(3c^2)$ — потужність спонтанного випромінювання на частоті $\omega; \mathbf{d}_s$ — дипольний момент переходу молекули між основним і збудженим синґлетними станами. Вираз (11) показує, що ефективність ЕЛ визначається заселеністю P_s збудженого синґлетного стану флюорофора. В 1М2-системі ця заселеність істотно залежить від зв'язку орбітальних станів молекули з електродами.

Розглянемо усталений режим трансмісії електронів через 1М2систему, за якого заселеності P_m молекулярних станів m = 0, S, T, +, – не залежать від часу t. Величини P_m знаходяться з розв'язання системи кінетичних рівнянь (4) при $dP_m/dt = 0$ із врахуванням умови нормування $\sum_m P_m = 1$. При цьому переходи між станами задаються швидкостями (5) і (6). Задачею є знайти такі співвідношення між електричними потенціялами V та V_G , за яких заселеність P_S сягає своєї максимально можливої величини.

Енергія світлових квантів, яка відповідає НОМО–LUMOщілині, знаходиться в діяпазоні 1,7–3,2 еВ. Так, наприклад, для молекули тіофену $\varepsilon_L - \varepsilon_H \approx 1,8$ еВ [11], причому центри електронної густини зсунуті на однакову віддаль від голки, що приводить до уніполярної ЕЛ. У загальному випадку полярність ЕЛ зумовлено ріжницею між факторами зсуву центрів електронних густин η_L і η_H , неідентичністю контакту НОМО та LUMO з електродами, а також асиметричним положенням НОМО- та LUMO-рівнів відносно середини НОМО–LUMO-щілини [19]. Для з'ясування впливу потенціялу бази на ЕЛ ми розглянемо асиметричну 1М2систему з молекулою-флюорофором, у якої контакт НОМО з електродою 2 сильніший, аніж з електродою 1, у той час як для LUMO ситуація є протилежною. Це означає, що зображені на рис. 1 величини задовольняють умовам $\Gamma_L^{(1)} \gg \Gamma_L^{(2)}$ та $\Gamma_H^{(1)} \ll \Gamma_H^{(2)}$. Такі співвідношення в значній мірі зумовлено тим, що центри



Рис. 2. Кінетика переходів у 1М2-системі при вмиканні позитивної міжелектродної ріжниці потенціялів V. Збуджений стан флюорофора M_* утворюється за участю проміжного йонізованого стану M_+ , якщо виконуються умови $\hbar \omega = \varepsilon_L - \varepsilon_H$ та $\varepsilon_L < \mu_1$, $\varepsilon_H > \mu_2$.²

електронних густин МО неоднаково відстоять від електрод, причому $\eta_{\it L} < \eta_{\it H}$.

Рисунок 2 показує принципову кінетичну схему формування збудженого стану флюорофора $M_* \equiv (M_S, M_T)$ за такої позитивної ріжниці потенціялів V, коли $V > V_H^{(+)}, V_L^{(+)}$. Оскільки при цьому виконується умова (2), то стає можливим як стрибок електрона з двічі заповненої НОМО на електроду 2 (зі швидкістю q_{0+}), так і з електроди 1 на рівень LUMO (зі швидкістю q_{+*}). Нехай, наприклад, $V_L^{(+)} > V_H^{(+)}$. Тоді при $V_G = 0$ збільшення V приводить спочатку до утворення йонізованого стану молекули M_+ , а далі — до стану M_* . Випромінювання із синґлетного стану S, що входить до M_* , породжує люмінесценцію. Додавання потенціялу бази V_G , який діє лише на флюорофор, однаково зміщує рівні енергії НОМО та LUMO, сприяючи потраплянню цих рівнів у трансмісійне вікно (2) або виходу у вікна.

На рисунку 3 показано ситуацію, коли умова (1), необхідна для появи ЕЛ, виконується, але ЕЛ не може спостерігатися. Причина в тому, що при $V_G = 0$ і $V_L^{(+)} > V > V_H^{(+)}$ лише рівень НОМО розташований вище рівня електроди 2. Це дає змогу електрону зі швидкістю q_{0+} перестрибнути з двічі заповненого НОМОрівня на електроду 2, у той час як електрон з електроди 1 може потрапити на LUMO-рівень лише активаційним шляхом, тобто з малою ймовірністю. В результаті флюорофор знаходиться в температурноактивованому йонізованому стані M_+ . При вмиканні


Рис. 3. Управління трансмісією електронів полем зміщення V > 0 та полем закривки $V_G > 0$. При вмиканні потенціялу бази відбувається однакове зміщення рівнів з орбітальними енергіями ε_L та ε_H . Це сприяє потраплянню НОМО- та LUMO-рівнів у трансмісійне вікно $[\mu_1, \mu_2]$, що створює умови для кінетичного переходу $M_0 \to M_+ \to M_*$. Вихід із вікна відбувається при $V < V_H^+$ і супроводжується утворенням йонізованого стану M_- , який блокує ЕЛ.³

 V_{G} (> 0) НОМО- та LUMO-рівні зміщуються униз, і стає можливою ситуація, коли обидва ці рівні потрапляють до трансмісійного вікна, сприяючи утворенню збудженого стану M_{*} та, відповідно, появі ЕЛ.

Рисунок 4 демонструє загальну картину впливу V та V_G на ймовірності заселення молекулярних станів P_m . Спостерігається різке перемикання режиму електронної трансмісії поблизу критичних значень (11).

На рисунку 5 показано регуляторну роль потенціялу бази в керуванні потужністю ЕЛ. Розглядається нормована потужність R випромінювання флюорофора із синґлетного стану. Згідно з визначенням

$$R = W/W_{\rm spont} \tag{13}$$

і виразом (12), маємо $R = P_s$. В нашому випадку, де $E_T \approx E_s$,



Рис. 4. Області, в яких із найбільшою ймовірністю реалізуються молекулярні заселеності. Потовщені лінії відповідають перехідним ділянкам, де відбуваються зміни заселеностей. Розрахунки виконано з використанням кінетичних рівнянь при $dP_m/dt = 0$ та наступних параметрах: $\Gamma_L^{(1)} = \Gamma_H^{(2)} = 1 \cdot 10^{-5}$ еВ, $\Gamma_L^{(2)} = \Gamma_H^{(1)} = 1 \cdot 10^{-6}$ еВ, $K_{\rm ST}^{(i)} = K_{\rm ST}^{(i)} = 2, 4 \cdot 10^6$ с⁻¹, $K_{0S}^{(i)} = K_{0T}^{(i)} = 0$, $k_{\rm rad} = 2, 4 \cdot 10^9$ с⁻¹, $k_{\rm nrad} = 2, 4 \cdot 10^8$ с⁻¹, $K_{\rm T0}^{(i)} = 2, 4 \cdot 10^3$ с⁻¹, $\varepsilon_{LH} = 1, 4$ еВ, $\varepsilon_{HF} = 0, 7$ еВ, $\eta_L = 0, 4$, $\eta_H = 0, 6$, T = 300 К.⁴

одержуємо $P_{\rm S} = (1/4)P_*$, $P_{\rm T} = (3/4)P_*$, і тому люмінесценція відповідає флюоресценції.

Стаціонарний розв'язок системи кінетичних рівнянь (4), справедливий при $V > V_H^{(+)}$, показує, що

$$P_{*} = \frac{q_{0+}q_{+*}}{q_{0+}q_{+*} + q_{*0}\left(q_{0+} + q_{+*}\right)} \,. \tag{14}$$

Швидкості $q_{mm'}$ визначено в (5)–(7). Можна бачити, що, якщо $V < V_L^{(+)}$, то $q_{+*} \approx 0$, і, таким чином, $P_* \ll 1$. Це вказує на можливість лише дуже слабкої температурноактивованої ЕЛ. Вмикання каналу резонансного перестрибування електрона від електроди 1 до LUMO відбувається при $V = V_L^{(+)}$. Тому, якщо $V > V_L^{(+)}$, потужність ЕЛ (13) сягає свого максимального значення. Так, наприклад, при $\Gamma_L^{(1)} = \Gamma_H^{(2)} = \hbar\gamma$, $\Gamma_L^{(2)} = \Gamma_H^{(1)} = \hbar\gamma'$ і $\gamma \gg \gamma'$, маємо

$$R \simeq rac{1}{4} rac{\gamma}{k_{
m rad} + k_{
m nrad} + \gamma} \,.$$
 (15)

Ми врахували той факт, що $K_{\rm S0}^{(i)} \simeq k_{\rm rad} + k_{\rm nrad}$, де $k_{\rm nrad}$ є внутрішньомолекулярна нерадіяційна швидкість деґрадації збудження, яка для молекул-флюорофорів у розчинах і стеклах складає величину порядку $10^8 \,{
m c}^{-1}$. Той самий порядок величини має радіяційна швидкість $k_{\rm rad} = 4\omega^3 d_s^2 / (3\hbar c^3)$, яка збігається зі швидкістю спонтанного випромінювання. Однак в 1М2-наносистемі за раху-



Рис. 5. Стрибкоподібне зростання ЕЛ при досягненні критичної ріжниці потенціялів $V = V_{L(H)}^{(\pm)}$ (див. вирази (11)). Розрахунки виконано за тих самих параметрів, що й на рис. 4. Найменші за абсолютною величиною критичні значення $V = V_*^{(+)}$ і $V = V_*^{(-)}$ досягаються за рахунок такого потенціялу бази V_G , при якому $V_H^{(+)} = V_L^{(+)}$ і $V_H^{(-)} = V_L^{(-)}$ відповідно. В даному випадку це відбувається при $V_G = 0,35$ В.⁵

нок зв'язку з плазмонним дипольним моментом випромінювання радіяційна швидкість може стати вище на один-два порядки [11, 20].

4. ВИСНОВОК

В роботі досліджено спільний вплив потенціялу зміщення V та потенціялу бази V_G на формування ЕЛ у наноструктурному пристрої «електрода 1-флюорофор-електрода 2» (1М2-система). У подібній системі інтенсивність спонтанного випромінювання молекули-флюорофора може на понад порядок величини перевищувати інтенсивність випромінювання тієї ж молекули в розчині або склі [11-13]. У той самий час за рахунок взаємодії МО флюорофора з провідними станами електрод можливе значне пригнічення ЕЛ. В експериментах таке пригнічення усувається шляхом ізоляції хромофорної групи флюорофора від металевої електроди за допомогою оксидного шару або шарів непровідних молекул [18, 21, 22]. Вищеназвані обставини були нами враховані при виборі параметрів, що характеризують потужність ЕЛ. Що стосується з'ясування фізики формування ЕЛ, то аналіза проводилася в рамках широко відомого моделю 1M2-системи, де вплив електрод враховувався за допомогою параметрів розширення $\Gamma_{1}(r)$. Як

і в багатьох задачах молекулярної електроніки, головні висновки про механізм формування ЕЛ були зроблені із врахуванням двох робочих орбіталей флюорофора — НОМО та LUMO (рис. 1). У використаному нами підході енергії цих орбіталей зазнають Штаркового зсуву під дією електричних полів, викликаних потенціялами V та V_G. Було показано, що перетворення електричної енергії |eV| в енергію кванта випромінення $\hbar\omega = \varepsilon_L - \varepsilon_H$, що відбувається в молекулярній фотодіоді, реґулюється потенціялом закривки V_G . Останній зсуває положення рівнів ε_L та ε_H у трансмісійному вікні $|\mu_1, \mu_2|$ (рис. 1) і може виводити один із них із вікна. На рисунку 3 в якості прикладу показано вихід із вікна рівня з енергією $\varepsilon_{_H}$. Вихід відбувається при такому значенні $V_G > 0$, коли нерівність $V > V_{_H}^{(+)}$ трансформується у $V < V_{_H}^{(+)}$. Таким чином, вмикання бази може бути використано для блокування або розблокування ЕЛ. Важливо відзначити, що вмикання потенціялу бази здатне запускати ЕЛ при менших значеннях V, аніж ті, що визначаються умовою $V_L^{(+)} > V > V_H^{(+)}$, що відображає розташування LUMO- та HOMO-рівнів у трансмісійному вікні $[\mu_1, \mu_2]$. Умови вмикання ЕЛ за нижчих значень V виникають при таких потенціялах бази V_g^* , коли $V_L^{(\pm)} = V_H^{(\pm)} \equiv V_*^{(\pm)}$. Рисунок 5 ілюструє цю ситуацію. Для 1М2-системи, яку ми розглядаємо, маємо $V_g^* = 0,35$ B, що дає $V_*^{(+)} = 2,63$ B і $V_*^{(-)} = -1,75$ B, у той час як у відповідності з (11) мінімальні величини вмикання ЕЛ складають $V = V_L^{(+)} = 3,5$ В і $V = V_L^{(-)} = -2,33$ В. Відповідні значення проявляються й на рис. 4, де відображено поведінку заселеностей кількох електронних станів флюорофора. Відзначимо ще один важливий висновок, що відноситься до кінетики формування ЕЛ. На рисунку 5 виразно видно залежність потужности ЕЛ від полярности V. При V > 0 потужність ЕЛ визначається виразом (15). Та ж форма справедлива при V < 0, але з врахуванням заміни γ на γ' . У нашому випадку $\gamma \gg \gamma'$ та, окрім того, $\gamma' \ll k_{\rm rad}$. Тому при V < 0 вихід ЕЛ приблизно на порядок менший, аніж при V > 0. Це й відображається на графіку.

Підсумовуючи одержані результати, можна стверджувати, що спільна дія міжелектродного потенціялу V та потенціялу бази V_G приводить до управління електролюмінесценцією в молекулярній діоді як через потрапляння МО в трансмісійне вікно, так і через вмикання та вимикання швидкостей перескоку електрона між МО й електродами.

Роботу виконано в рамках проєкту 0116U002067 НАН України.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. P. Hänggi, M. Ratner, and S. Yaliraki, Chem. Phys., 281, Issues 2-3: 111

(2002).

- M. Galperin, M. A. Nitzan, and A. Ratner, J. Phys.: Condens. Matter, 19: 103201 (2007); https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/10/103201.
- 3. F. Chen and N. J. Tao, Acc. Chem. Res., 42, No. 3: 429 (2009); https://doi.org/10.1021/ar800199a.
- D. Xiang, X. Wang, C. Jia, T. Lee, and X. Guo, Chem. Rev., 116, No. 7: 4318 (2016); https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00680.
- Zh. Wang, Q. Liu, T. Chen, Ya. Wang, Ji. Yuan, Ch. Zheng, Ru. Chen, and W. Huang, Dyes and Pigments, 113: 529 (2015); https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.09.017.
- M. S. Subeesh, K. Shanmugasundaram, C. D. Sunesh, R. K. Chitumalla, J. Jang, and Y. Choe, J. Phys. Chem. C, 120, No. 22: 12207 (2016); https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03710.
- B. Doppagne, M. C. Chong, E. Lorchat, S. Berciaud, M. Romeo, H. Bulou, A. Boeglin, F. Scheurer, and G. Schull, *Phys. Rev. Lett.*, **118**: 127401 (2017); https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.127401.
- Q. Meng, Ch. Zhang, Ya. Zhanga, Ya. Zhang, Yu. Liao, and Zh. Dong, Appl. Phys. Lett., 107: 043103 (2015); https://doi.org/10.1063/1.4927650.
- F. Geng, Ya. Kuang, Y. Yu, Y. Liao, Ya. Zhang, Ya. Zhang, and Zh. Dong, J. Luminescence, 157: 39 (2015); https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.08.033.
- M. C. Chong, L. Sosa-Vargas, H. Bulou, A. Boeglin, F. Scheurer, F. Mathevet, and G. Schull, *Nano Lett.*, 16, No. 10: 6480 (2016); https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b02997.
- G. Reecht, F. Scheurer, V. Speisser, Y. J. Dappe, F. Mathevet, and G. Schull, *Phys. Rev. Lett.*, **112**: 047403 (2014); <u>https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.047403</u>.
- 12. G. Chen, X.-G. Li, Z.-Y. Zhang, and Z.-C. Dong, *Nanoscale*, 7, No. 6: 2442 (2015); https://doi.org/10.1039/C4NR06519K.
- Y. Zhang and V. May, *Phys. Rev. B*, **89**: 245441 (2014); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.245441.
- 14. E. G. Petrov, *Chem. Phys.*, **326**, No. 1: 151 (2006); https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2006.04.016.
- M. Galperin and M. A. Nitzan, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, No. 26: 9421 (2012); https://doi.org/10.1039/C2CP40636E.
- 16. E. G. Petrov, V. O. Leonov, V. May, and P. Hänggi, *Chem. Phys.*, **407**: 53 (2012); https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2012.08.017.
- E. G. Petrov, V. O. Leonov, and Ye. V. Shevchenko, Ukr. J. Phys., 59, No. 6: 628 (2014); https://doi.org/10.15407/ujpe59.06.0628.
- E. G. Petrov, V. O. Leonov, and V. Snitsarev, J. Chem. Phys., 138: 184709 (2013); https://doi.org/10.1063/1.4803697.
- E. G. Petrov, V. O. Leonov, and E. V. Shevchenko, J. Exp. Theor. Phys., 125, No 5: 856 (2017); https://doi.org/10.1134/S1063776117110115.
- 20. S. W. Wu, G. V. Nazin, and W. Ho, *Phys. Rev. B*, **77**: 205430 (2008); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.205430.
- J. S. Seldenthuis, H. S. J. van der Zant, and J. M. Thijssen, *Phys. Rev. B*, 81: 205430 (2010); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.205430.
- 22. G. Tian and Y. Luo, *Phys. Rev. B*, **84**: 205419 (2011); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.205419.

¹ Fig. 1. Scheme of formation of the excited state of the fluorophore molecule within the framework of the HOMO-LUMO model. If the difference of chemical potentials of electrodes 1 and 2, $\mu_1 - \mu_2$, exceeds LUMO-HOMO gap, $\varepsilon_L - \varepsilon_H$, then, at $\mu_1 > \varepsilon_L$ and $\mu_2 < \varepsilon_H$, the electron from electrode 1 falls on LUMO level, and the electron from twice filled HOMO level goes to electrode 2. As a result, the ground state of the fluorophore M_0 with energy $E_0 = 2\varepsilon_H$ is converted into an excited state M_* with energy $E_* = \varepsilon_H + \varepsilon_L$.

² Fig. 2. Kinetics of transitions in the 1M2 system when a positive interelectrode potential difference V is switched on. The excited state of the fluorophore M_* is formed with the participation of the intermediate ionized state M_+ , if the conditions $\hbar\omega = \varepsilon_L - \varepsilon_H$ and $\varepsilon_L < \mu_1$,

 $\epsilon_{_H} > \mu_2$ are satisfied.

³ Fig. 3. Control of electron transmission by bias field V > 0 and gate field $V_G > 0$. When the base potential is switched on, the levels with orbital energies ε_L and ε_H are shifted equally. This promotes the HOMO and LUMO levels to enter the transmission window $[\mu_1, \mu_2]$ that creates the conditions for the kinetic $M_0 \rightarrow M_+ \rightarrow M_*$ transition. Output from the window occurs when $V < V_H^*$ and is accompanied by the formation of an ionized state M_- that blocks electroluminescence. ⁴ Fig. 4. Regions, in which molecular populations are most likely to occur. The thickened

⁴ Fig. 4. Regions, in which molecular populations are most likely to occur. The thickened lines correspond to the transition areas, where population changes occur. The calculations are performed using kinetic equations for $dP_m/dt = 0$ and the following parameters: $\Gamma_L^{(1)} = \Gamma_H^{(2)} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ eV}, \quad \Gamma_L^{(2)} = \Gamma_H^{(1)} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ eV}, \quad K_{ST}^{(i)} = K_{ST}^{(i)} = 2.4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}, \quad K_{0S}^{(i)} = K_{0T}^{(i)} = 0,$ $k_{\text{rad}} = 2.4 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}, \quad k_{\text{nrad}} = 2.4 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}, \quad K_{T0}^{(i)} = 2.4 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}, \quad \varepsilon_{LH} = 1.4 \text{ eV}, \quad \varepsilon_{HF} = 0.7 \text{ eV}, \quad \eta_L = 0.4,$ $\eta_H = 0.6, T = 300 \text{ K}.$

⁵ Fig. 5. Abrupt increase in electroluminescence when a critical potential difference $V = V_{L(H)}^{(\pm)}$ is reached (see expressions (11)). The calculations are performed at the same parameters as in Fig. 4. The smallest in absolute value critical values $V = V_*^{(+)}$ and $V = V_*^{(-)}$ are achieved due to the base potential V_G , at which $V_H^{(+)} = V_L^{(+)}$ and $V = V_*^{(-)}$, respectively. In this case, it occurs at $V_G = 0.35$ V.

Bogolyubov Institute for Theoretical Physics, N.A.S. of Ukraine, 14^b Metrolohichna Str., UA-03143 Kyiv, Ukraine

© 2020 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 71.20.Nr, 71.35.Ji, 71.35.Pq, 73.20.Mf, 73.21.Fg, 78.55.-m

Hybridization of Direct and Indirect Exciton States in Double Quantum Wells CdMgTe/Cd_{0.95}Mn_{0.05}Te/CdMgTe/CdTe/CdMgTe

O. V. Terletsky¹, S. M. Ryabchenko¹, V. I. Sugakov², G. V. Vertsimakha², and G. Karczewski³

¹Institute of Physics, N.A.S. of Ukraine, 46, Nauky Ave., UA-04028 Kyiv, Ukraine
²Institute of Nuclear Research, N.A.S. of Ukraine, 47, Nauky Ave., UA-04028 Kyiv, Ukraine
³Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, 32/46, Al. Lotnikow, 02668 Warsaw, Poland

The photoluminescence from CdMgTe/Cd_{0.95}Mn0_{.05}Te/CdMgTe/CdTe/CdMgTe double quantum wells with $Cd_{0.95}Mn_{0.05}Te$ well width of 46 ml (15 nm) and with several various CdTe wells' widths is experimentally studied at the temperature of about 2 K in magnetic field up to 4.5 T in the region of intersection of magnetic-field dependences of exciton lines for spatially direct and spatially indirect exciton states. The discussed exciton lines correspond to the direct exciton localized in the $Cd_{0.95}Mn_{0.05}Te$ quantum well and the indirect exciton with both the electron localized in the CdTe well and the heavy hole localized in the $Cd_{0.95}Mn_{0.05}Te$ one. The energies of the exciton states are calculated within the variation approach. Differences between the magnetic-field dependences of the exciton lines in the region of the lines' intersection and far from this region are revealed in experiments and are found in fulfilled calculations. As concluded, the region of these exciton lines' crossing corresponds to the crossing of the energy positions of lowest spatially-quantized state of the conductivity electron in CdTe well with magnetic-field dependence of similar electron state in Cd_{0.95}Mn_{0.05}Te well.

Експериментально вивчалася фотолюмінесценція від подвійних квантових ям $CdMgTe/Cd_{0.95}Mn_{0.05}Te/CdMgTe/CdTe/CdMgTe$ з шириною квантової ями $Cd_{0.95}Mn_{0.05}$ Te у 46 мл (15 нм) і з кількома різними ширинами ям CdTe за температури у 2 К та у магнетному полі до 4,5 T в околі перетину магнетнопольових залежностей екситонних ліній для просторово прямого та просторово непрямого екситонів. Спостережені екситонні

241

лінії відповідають прямому екситону, локалізованому у квантовій ямі $Cd_{0,95}Mn_{0,05}Te$, та непрямому екситону з електроном, локалізованим у ямі CdTe, і важкою діркою, локалізованою у ямі $Cd_{0,95}Mn_{0,05}Te$. Енергії екситонних станів було розраховано у варіяційному підході. Виявлені експериментально та чисельними розрахунками відмінності у магнетнопольових залежностях екситонних ліній в околі та віддалеки від їхнього перетинання відповідають перетину енергій найнижчого просторово квантованого стану електрона провідности у ямі CdTe та магнетнопольової залежности найнижчого просторово квантованого електронного рівня у ямі Cd_{0,95}Mn_{0,05}Te.

Экспериментально изучается фотолюминесценция от двойных квантовых ям CdMgTe/Cd_{0.95}Mn_{0.05}Te/CdMgTe/CdTe/CdMgTe с шириной ямы Cd_{0.95}Mn_{0.05}Te в 46 мл (15 нм) и с несколькими различными ширинами ям CdTe при температуре около 2 К в магнитном поле до 4,5 Т в области пересечения магнитнополевых зависимостей экситонных линий для пространственно прямых и пространственно косвенных экситонных состояний. Обсуждаемые экситонные линии соответствуют прямому экситону, локализованному в квантовой яме Cd_{0,95}Mn_{0,05}Te, и косвенному экситону с электроном, локализованным в яме CdTe, и тяжёлой дырке, локализованной в яме Cd_{0.95}Mn_{0.05}Te. Энергии экситонных состояний рассчитываются в рамках вариационного подхода. Различия между магнитнополевыми зависимостями экситонных линий в области пересечения линий и вдали от этой области обнаруживаются в экспериментах и обнаруживаются в выполненных расчётах. Область пересечения этих экситонных линий соответствует пересечению энергетических позиций самого низкого пространственно-квантованного состояния электрона проводимости в яме CdTe и магнитнополевой зависимости аналогичного электронного состояния в яме Cd_{0.95}Mn_{0.05}.

Key words: double quantum well, electron tunnelling, direct and indirect excitons, giant spin splitting of the exciton branches.

Ключові слова: подвійні квантові ями, електронне тунелювання, прямі та непрямі екситони, гігантське спінове розщеплення екситонних станів.

Ключевые слова: двойные квантовые ямы, электронное туннелирование, прямые и непрямые экситоны, гигантское спиновое расщепление экситонных состояний.

(Received 3 December, 2019)

1. INTRODUCTION

As it was theoretically substantiated and experimentally confirmed about twenty years ago, in double quantum wells (2QWs), elementary excitations of so-called indirect excitons (IXs) can be created. The maxima of the wave functions of electrons and holes forming such excitons are localized in different adjacent quantum wells. Most often, experimental studies of IXs are carried out for symmetric double wells in electric fields applied normally to the plane of the wells. Such fields violate symmetry of wells in 2QW. The photoluminescence (PL) is usually observed from one out of two possible IX transitions upon optical excitation with quanta energy close to the Pl energy of the direct excitons (DXs) in this structure. The energy of the investigated indirect exciton in this case becomes the lowest one among the excited states in this structure, whereas the energy of the second possible IX state is higher than for DX, so the PL of this IX is not observed. The authors of [1–8] showed that the states of indirect excitons observed in this way show a tendency to Bose–Einstein condensation, which becomes possible due to the accumulation of indirect excitons, in which the probability of radiative recombination is very small compared to the probability for direct excitons.

Another way for experimental observation of indirect excitons in double quantum wells is to study double quantum wells, one of which is either created from a diluted magnetic semiconductor (DMS) or its external in respect to 2QWs barrier is created from DMS (see, for example, [9–14]). In this case, the quantum wells are asymmetric. Here, tuning the energy positions of the carriers' states in the DMS QW (or in QW bordering with DMS barrier) is possible due to the giant spin splitting of the exciton states in the external magnetic field [15, 16]. Spin splitting leads to the fact that the energies and conditions of observation of excitons with different spin polarization of the charge carriers forming the exciton will be different. In particular, in the luminescence, only spinpolarized excitons with the lowest energy between spin-splitted states will be observed. A theoretical study IX in such systems in the variational approach was carried out in [17, 18].

It is possible to select parameters of the quantum wells in the asymmetrical double-well structure so that at least the lowest spatially quantized zones of the electrons in two neighbour wells will have matching energies. In this case, tunnelling of electrons between these zones will become resonant.

The main subject of this work is the observation of excitons in a double well structure where tunnelling of electrons between the coupled wells is close to resonant. In principle, the same can be realized for heave holes too, but the probability of the tunnelling for heave holes is much less than for electrons due to the larger effective mass of the holes.

In addition, for holes in the DMS well, dependence of the energy of the hole states on the magnetic field is stronger than for electrons that complicates observation of possible effects. Therefore, we will not consider this case in this paper.

2. STRUCTURES UNDER STUDY AND EXPERIMENTAL RESULTS

In the paper, we investigate magnetic field dependences of the luminescence of direct and indirect excitons formed by charge carriers of the lowest spatially quantized states of electrons and heavy holes of two coupled quantum wells. One of these QWs is made of magnetically mixed (diluted magnetic) $Cd_{1-x}Mn_xTe$ semiconductor with x = 0.05, and the other is formed with the CdTe. In such structures, it is possible to observe IX transitions of two types depending on in which of QWs, the electron and/or hole are located with dominant probability. Herein, we will name such states as $1e_{CdMnTe} - 1hh_{CdTe}$ state and $1e_{CdTe} - 1hh_{CdMnTe}$ state. The indices CdMnTe and CdTe indicate the material of the well, in which the electron (e) or the heavy hole (hh) is predominantly located. The oscillator strengths for these indirect transitions are caused by the mixing of



Fig. 1. a) Distribution of intensity of PL in the structure with 18ml-width CdTe well for different values of the magnetic field up to 4.0 T in case of the G-excitation (2.376 eV). Positions of the L1 and L2 lines are arrowed in the field of B = 2 T. The magnetic field values to which correspond the shown lines are pointed only near of the L2 line maxima. One can see that the charged exciton (trion) line from the CdTe QW prevails in the spectrum and exceeds by almost two orders of magnitude the DX line intensity for this QW; b) Dependence of the exciton lines' maxima on the magnetic field for the structures with QW CdTe wells widths equal to $L_{CdTe} = 18, 21$ and 24 ml for R and/or the G excitations. The lines' positions for the direct excitons and trions from the CdTe QW, which do not depend on the magnetic field, are not shown. Positions of the PL maxima for different lines in each structure and for the structures with different $L_{\rm CdTe}$ widths are shown by the different symbols. Assignment of each line of the shown dependences to a concrete studied structure or the PL line connected with this structure is indicated by the inscriptions in the Fig. 1, b.

the state of direct excitons to the corresponding indirect excitons. This mixing is caused in main part by the matrix elements of electron tunnelling between the wells. At the same time, a contribution of heavy holes' tunnelling can be neglected because this process is much less probable. So, each of mention indirect excitons obtain in main part its oscillator strengths due to some mixing with that direct exciton which has heavy hole in the same well that and this indirect one.

Studied $Cd_{0.72}Mg_{0.28}$ Te/Cd $_{0.95}Mn_{0.05}$ Te/Cd $_{0.72}Mg_{0.28}$ Te/CdTe/Cd $_{0.72}Mg_{0.28}$ Te structures were grown by the MBE method (0416 series). The width of the Cd $_{0.95}Mn_{0.05}$ Te QW, L_{CdMnTe} , was equal to 46 ml for all the samples, whereas the widths of the CdTe wells were different, namely, equal to $L_{CdTe} = 27$, 24, 21 and 18 ml. The barriers width between the DMS and CdTe QWs were equal to $L_b = 6$ ml = 1.944 nm for all the samples. Hereinafter, 1 ml = 0.324 nm is the thickness of the monatomic layer in [100]-oriented structures based on CdTe. The PL measurements were predominantly carried out with the above the barrier excitation with the $E_{ex} = 2.376$ eV energy (green, G) or sub-barrier one with the $E_{ex} = 1.878$ eV energy (red, R) with non-polarized light. A typical spectral distribution of the intensity of the exciton PL lines for the σ^+ -polarization and their energy position for 2QW with $L_{CdTe} = 18$ ml under the G-excitation are shown in Fig. 1, a.

One can see from Fig. 1, b that the magnetic field induced energy shifts of the Line1, Line2 exciton lines are almost the same, and their field dependences are almost parallel over the all magnetic field interval up to 4.5T. The energy distance between them approximately equal to $\Delta E \approx 6 \pm 1$ meV, and the shift of the lines in the magnetic field reaches the value of 33 meV in the field of 4.5 T. Such lines' behaviours do not agree with representation that one of lines connected with DX and other with IX in our structure. The magnetic field induced energy shifts for PL line from the IX of considered type should be on 20% smaller than for PL line from DX in DMS QW. In Figure 1, b, we can see that for the samples with CdTe QWwidth 18 and 21 ml there are a group of lines that coincide (up to measurement error values) with the line of the direct exciton for the sample with the CdTe QW width of 24 ml. The PL lines of the direct exciton in the DMS well and indirect $1e_{\rm CdTe}-1hh_{\rm CdMnTe}$ exciton are in this sample energetically well-spaced. The lines of this group for the samples with the 18 and 21 ml CdTe QW widths deviate somewhat in energy from the dependence for a sample with the 24 ml CdTe QWwidth in small and large magnetic fields. The values of these deviations small exit beyond the experimental errors, so, we will not build any conclusions about their nature. We only note that the magnetic field dependence of the DX's energy in the CdMnTe QW should not depend on the width of the adjacent CdTe well. So, the lines of this group, even with their small mismatch, are genetically related to the direct exciton in the CdMnTe QW.

At the same time, we have one more line in Fig. 1, b for each of the samples with the CdTe QW widths equal to 18 and 21 ml, which in intensity is comparable with lines that are part of the abovementioned group of the PL lines (Line1) associated with DXs in the DMS wells of these samples. In the sample with $L_{CdTe} = 18$ ml, this additional component of the doublet of lines PL, L2, is strongly dependent on the magnetic field and is shifted with respect to the mentioned group of the lines connected with DX in DMS QW to the high-energy spectral region. At the same time, this, second line of the PL doublet, L2, which depends on the magnetic field for the sample with the 21 ml width CdTe QW, is already shifted to the low-energy spectral region with respect to the lines connected with DX in the DMS QW. Therefore, in the range of the CdTe QWwidths from 18 to 21 ml, there is the intersection of the magnetic field dependences of the direct exciton in the DMS QW and the indirect one $1e_{CdTe}$ - $1hh_{CdMnTe}$ type, that is, they are passing through the resonance.

In Figure 2, a, b, the maps of the logarithm of the intensities of the PL spectra for two structures with different CdTe widths of the quantum wells on each sides of this 'resonance' are presented. One can see from these maps dependences of the intensities of the lines, which energies depend on the magnetic field magnitude. It is seen also that Line1 in both cases, for 18 and 21 ml CdTe QW width, have in main part close one to another magnetic field dependences in the same time as L2 has higher energy than L1 in case of 18 ml



Fig. 2. Maps of the PL intensity (in a logarithmic scale) of the spectra of the structures with the 18 ml (a) and 21 ml (b) CdTe widths in case of the PL excitation by 2.376 eV quanta. A duplicate structure of lines of L1 Ta L2 is the article of this article and comes into question in text.

CdTe QW width and lower in case 21 ml. Therefore, the Line1 in bigger part is more substantially connected with DX in DMS QWand Line2 with IX. In addition, dependences of PL energy on the magnetic field for these excitons are crossed one another in 18–21 ml interval of CdTe QW width.

3. DISCUSSION OF THE EXPERIMENT AND SOME ESTIMATES CONCERNING EXCITONS IN 2QW STRUCTURES

The exciton energy in a particular quantum well consists of the difference in the energies of the spatially quantized states in which the electron and the hole are located minus the Coulomb binding energy between of the electron and the hole. The hole is localized in the same spatially quantized state for both the direct and indirect excitons that we consider. It concern to both for the parameters region of coinciding of the electron energies in different wells with taking into account the hole's electrical fields for these excitons and for regions where energies of these electron are noticeable different. As it is known from quantum mechanics (for example, [19]), when take place the energy resonance of two eigenstates in the same basis, their wave functions form a superposition such that in the region of 'exact resonance' the superposition turns into their symmetric and antisymmetric combination. Contributions of both unperturbed states to this combination should be the same. If we neglect the possible difference in the Coulomb binding energy of the hole in the DMS well with the symmetric and antisymmetric electronic state in the wells, then the binding energy of the symmetric and antisymmetric hybrid (semi-direct and semi-indirect) excitons will be the same. In this case, the resonance of the excitons is caused by the energy resonance of the spatially quantized states of the electron in the wells with taking into account of action on these states of electrical field of heavy hole in DMS QW. In this case, the splitting (antiresonance) of two states of the excitons in 2QWs structure that include the symmetric and antisymmetric electron states in 2QWs structure will be close or will coincide with the value of the matrix element of the resonant electron tunnelling between quantum wells. This matrix element may be not so small taking into account the small width of the barrier between the wells (6) ml = 1.944 nm) and the small effective electron mass (about $0.1m_0$, where m_0 is the free electron mass).

To estimate the magnetic field dependence of the exciton lines close to the doublet, first, the energy difference of the 1*e* and 1*hh* states was calculated for the DMS $Cd_{0.95}Mn_{0.5}Te \ QW$ and CdTe QW at different widths of the CdTe wells.

The calculated difference of energies of spatially quantized levels



Fig. 3. a) Calculated energy differences for the 1e states and for the 1hh ones in the QWs $Cd_{0.95}Mn_{0.05}$ Te and CdTe for different widths of the CdTe wells, namely, 18, 21 and 24 ml; b) The magnetic field dependences of the energies of the direct excitons for CdTe and CdMnTe QWs and indirect excitons of the $1e_{CdTe}-1hh_{CdMnTe}$ and $1e_{CdMnTe}-1hh_{CdTe}$ types. Calculations carried out without taking into account a possible change of the bounding energies of the excitons in the region of the energy resonances of different excitons.

1e and 1hh in different wells of 2QWs system that shown in Fig. 3, a indicate that in certain fields for the samples with 18 ml and in other fields for 21 ml, the 1e levels for the CdTe and CdMnTe wells coincide. Under these conditions, the tunnelling should take place as resonant with repulsion of the energies of the 1e states located in such case simultaneously in the both wells and mixing of the initial 1e wave functions of different QWs. Under such conditions, the notion of direct and/or indirect excitons becomes meaningless. The electron will be delocalized with noticeable probabilities to be found in both quantum wells and its two states should be classified as symmetric and antisymmetric ones with respect to the electron in these wells. At the same time, the heavy hole of these excitons will be localized mainly in one of the wells, because it tunnels through the 6 ml barrier much worse than the light electron.

The calculations of the energies of the 1e states for the 46 mlwidth $Cd_{1-x}Mn_xTe \ QW$ and the CdTe QWs with 13 to 24 ml widths, (see Fig. 4) indicate that upon the resonance of the unperturbed 1estates in the CdMnTe and CdTe wells their splitting due the tunnelling takes place. This splitting at the anticrossing point reaches the value of $\Delta E_{cros} \cong 4.75$ meV. The calculation shown in Fig. 4 shows that the resonance tunnelling affect is expanded over the widths' region of CdTe $QW \pm 1$ ml from the conditions of exact resonance. So, under the condition of the resonance of the electronic states considered with



Fig. 4. Calculated 1*e* energies in the considered 2*QW* system. The energy is counted from the barrier position. The tunnel splitting in resonance is equal to $d = 4.775 \pm 0.05$ meV. The tunnel matrix element between the 1*e* states in the *QW*s is equal to $d/2 \approx 2.4$ meV. The thin lines show the unperturbed dependence of the 1*e* states' energies.

taking into account the influence of electrical field of the hole, the splitting of the hybrid excitons due to the 'anticrossing' can reach a value that goes beyond the limits of measurement errors. In this case, for both the lines of the direct and indirect excitons, their magnetic field dependences should deviate from the unperturbed values in the vicinity of the intersection, although their dependences that unperturbed by resonant tunnelling intersect. So, we can expect deviations of the dependences of the energies from magnetic field for the direct excitons in the DMS QW within ≈ 3 meV for the samples with CdTe QW widths of 18 and 21 ml from the case of a sample with a CdTe well width of 24 ml, where the effect of the intersection of the field dependences of DX and considered IX is surely absent. Such deviations are present in the experiment (see Fig. 1, b).

The question arises, why is the resonance not localized in certain magnetic fields, and the parallelism of the magnetic field dependences of both PL lines of the doublet (Fig. 2) is observed over almost all the interval of the magnetic fields used in the experiment? To answer this question, several circumstances should be taken into account. First, it is necessary to take into account dependence of the exciton binding energy on the difference of the unperturbed values of their energies, or in other words, on the hybridization of the 1e electronic states in the wells. This difference unperturbed values energies realized in our experiment through dependence these values on the magnetic field.

This dependence will 'deform' the magnetic field dependence of the observed difference in the exciton PL energies. In addition, the structures under study had a certain inhomogeneity of parameters, which was manifested in small changes the energies of the PL line maxima as the PL excitation point moved along the sample plane. That could contribute to an inhomogeneous distribution over the sample's plane of the magnetic field corresponding to the 'exact resonance' field of the unperturbed energies of the hybridized excitons. This effect will also 'stretch' the resonance conditions over the fields. Especially, if we take into account that the entire dependence of the energy of the electronic state in $Cd_{1-x}Mn_xTe$ with x = 0.05 from the magnetic field is about 7 meV at T = 2 K. In the same time, the tunnel splitting of the symmetric and antisymmetric 1*e* electronic states that was calculated by us is 4.75 meV at $L_b = 1.944$ nm.

Thus, the above considerations show that for samples with CdTe QWs width 18 and 21 ml instead of the states DX in the CdMnTe QW (Line1) and IX $1e_{CdTe}-1hh_{CdMnTe}$ states (Line2), we deal with the excitons, each of which has the heavy hole in the DMS well and the hybridized electronic state whose wave functions are localized simultaneously in both the QWs in the symmetric and antisymmetric states. Of course, the levels of hybridization for the each pair of observed doublets of PL lines are dependent on the applied magnetic field and are different for two discussed samples. Nevertheless, these levels are enough for transformation of the different magnetic field dependences of the discussed DX and IX states in the discussed samples in the doublets of the parallel curves. It should be noted that the calculations of the energies of the excitons were made by method used in [17, 18] which automatically take into account the hybridization effects and the Coulomb interaction of the electron and hole in



Fig. 5. a) The calculated energy positions of the DX and IX states for the structures for $L_{CdTe} = 21$ ml and their hybridization in certain fields; b) Splitting between two PL lines of the hybridized states (Line1 and Line2) for the 21 and 22 ml-width CdTe QWs.

the exciton. The dependences of the binding energies on the magnetic field (and hence on the degree of hybridization) were taken into account too. One can see the results of such calculations in Fig. 5, *a*, *b*. From these calculations, we can draw a conclusion that the 'hybridized' DX in CdMnTe QW and IX $(1e_{CdTe}-1hh_{CdMnTe})$ excitons should be observed in this system.

One can see from Fig 5, a, that energies levels of the IX and DX transitions unperturbed by the tunnelling at the approaching one to another of the (in different fields for the samples with different CdTe QW width), are repulsed due to the anticrossing on the energy distance of almost 3 meV. Figure 5, b shows the calculation of the energy difference between the components of the doublet of these lines to estimate of the mentioned repulsion for the samples with CdTe QWs with the widths of 21 and 22 ml. The minima of the splitting energy in certain magnetic fields correspond to the anticrossing repulsion for these structures, which indicates the hybridization of these states and on the field values of the 'precise crossing of unperturbed states'.

The goal of these calculations was not to achieve a complete numerical agreement between the calculated spectral parameters and experiment, but to get a qualitative coordination with experiment. All possible energy shifts associated with the stresses, diffuse interfaces, *etc.* were not taken into account. With taking into account above-mentioned one, the putted goal was reached.

The study of excitons in dual structures deserves additional experimental and theoretical attention. One of the ways of such studies can be time-resolving experiments or methods for observing photon echo (FWM) [20, 21] in magnetic fields and for QWs widths where the probability of hybridization causes a possibility of changing the conditions for the unperturbed resonance of the electron states by applying magnetic field.

ACKNOWLEDGEMENTS

Participation of O. V. Terletsky and S. M. Ryabchenko was partly supported by the project 7/19-H of the program of the N.A.S. of Ukraine 'Basic Problems of the Creation of the New Nanomaterials and Nanotechnologies'.

REFERENCES

- 1. L. V. Butov and A. I. Filin, *Phys. Rev. B*, **58**: 1980 (1998); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.1980.
- V. B. Timofeev, A. V. Larionov, J. Zeman, G. Martinez, J. Hvam, D. Birkedal, and K. Soerensen, *Physics Uspekhi*, 41: 109 (1998).

- 3. A. V. Larionov, V. B. Timofeev, I. Khvam, and K. Soerensen, *Sov. Phys. JETP*, **90**: 1093 (2000).
- 4. L. V. Butov, C. W. Lai, A. L. Ivanov, A. C. Gossard, and D. S. Chemla, *Nature*, **417**: 47 (2002); https://doi.org/10.1038/417047a.
- 5. L. V. Butov, A. C. Gossard, and D. S. Chemla, Nature, 418: 751 (2002).
- D. Shoke, S. Denev, Y. Liu, L. Pfeifer, and K. West, *Nature*, 418: 754 (2002); https://doi.org/10.1038/nature00940.
- A. V. Gorbunov and V. B. Timofeev, JETP Lett., 83: 146 (2006); https://doi.org/10.1134/S0021364006040047.
- P. Andreakou, A. V. Mikhailov, S. Cronenberger, D. Scalbert, A. Nalitov, A. V. Kavokin, M. Nawrocki, L. V. Butov, K. L. Campman, A. C. Gossard, and M. Vladimirova, *Phys. Rev. B*, 93: 115410 (2016); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.115410.
- I. I. Reshina, S. V. Ivanov, D. N. Mirlin, I. V. Sedova, and S. V. Sorokin, *Phys. Rev. B*, 74: 235324 (2006); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.235324.
- A. Akimov, T. Godde, K. V. Kavokin, D. R. Yakovlev, I. I. Reshina, I. V. Sedova, S. V. Sorokin, S. V. Ivanov, Yu. G. Kusrayev, and M. Bayer, *Phys. Rev. B*, 95: 155303 (2017); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.155303.
- S. Lee, M. Dobrowolska, J. K. Furdyna, H. Luo, and L. R. Ram-Mohan, *Phys. Rev. B*, 54: 16939 (1996); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.16939.
- 12. S. V. Zaitsev, A. S. Brichkin, P. S. Dorozhkin, and G. Bacher, *Semiconductors*, **42**: 813 (2008); https://doi.org/10.1134/S1063782608070117.
- 13. S. V. Zaitsev, A. S. Brichkin, P. S. Dorozhkin, and G. Bacher, *JETP Letters*, 84: 340 (2006).
- O. V. Terletskii, S. M. Ryabchenko, V. Y. Sugakov, G. V. Vertsimakha, G. Karczewski, *phys. status solidi C*, 14, No. 5: 1700124 (2017); https://doi.org/10.1002/pssc.201700124.
- A. V. Komarov, S. M. Ryabchenko, I. I. Zheru, R. D. Ivanchuk, and O. V. Terletskij, Sov. Phys. – JETP, 46: 318 (1977).
- 16. J. K. Furdyna, J. Appl. Phys., 64: R29 (1988); https://doi.org/10.10631.341700.
- A. V. Vertsimakha, S. B. Lev, and V. I. Sugakov, *Physics of the Solid State*, 46: 948 (2004); https://doi.org/10.1134/1.1744975.
- S. B. Lev, V. I. Sugakov, and G. V. Vertsimakha, J. Phys.: Cond. Mat., 16, No. 23: 4033 (2004); https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/23/020.
- 19. A. S. Davydov, *Quantum Mechanics* (Oxford: Pergamon Press: 1965); https://www.twirpx.com/file/2879375/.
- J. Shah, Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures (Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag: 1999); https://www.springer.com/gp/book/9783540642268.
- A. N. Kosarev, S. V. Poltavtsev, L. E. Golub, M. M. Glazov, M. Salewski, N. V. Kozyrev, E. A. Zhukov, D. R. Yakovlev, G. Karczewski, S. Chusnutdinow, T. Wojtowicz, I. A. Akimov, and M. Bayer, *Phys. Rev. B*, 100: 121401 (2019); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.121401.

© 2020 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 61.05.cc, 61.05.cf, 61.05.cp, 61.46.Hk, 61.72.Dd, 61.72.Lk, 81.07.Bc

Вплив дефектів великих розмірів на когерентну компоненту розсіяння Рентґенових променів в монокристалічних матеріялах

С. В. Дмітрієв, В. Б. Молодкін, М. Г. Толмачов, С. Й. Оліховський, В. В. Лізунов

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

Роботу присвячено дослідженню впливу дефектів монокристалів на когерентну компоненту диференційної відбивної здатности при косонесиметричній дифракції Рентґенових променів у геометрії дифракції за Бреґґом. Показано можливість значного поліпшення діягностичних можливостей фазоваріяційної динамічної дифрактометрії, яке зумовлюється впливом (особливо ефективним за асиметричної дифракції) умов експерименту на прояв дефектів великих розмірів у картині розсіяння. Продемонстровано можливість розділення внесків різного типу дефектів у дифраґовану інтенсивність шляхом вибору оптимальних умов експерименту.

The effect of defects on the coherent component of differential reflectivity is considered in the case of asymmetric Bragg x-ray diffraction geometry for single crystals. The possibility of a significant improvement of the diagnostic capabilities of phase-variational dynamical diffractometry is shown. This is due to the influence of experimental conditions on the manifestation of large defects in the scattering pattern and is especially effective in the case of asymmetric diffraction. The possibility of separating of the contributions of various-type defects to the diffracted intensity by choosing the optimal experimental conditions is demonstrated.

Работа посвящена исследованию влияния дефектов монокристаллов на когерентную компоненту дифференциальной отражательной способности при косонесимметричной дифракции рентгеновских лучей в геометрии дифракции по Брэггу. Показана возможность значительного улучшения диагностических возможностей фазовариационной динамической дифрактометрии, обусловливаемого влиянием (особенно эффективным при асимметричной дифракции) условий эксперимента на проявление дефектов больших размеров в картине рассеяния. Продемонстрирована возможность разделения вкладов различного типа дефектов

253

в дифрагированную интенсивность выбором оптимальных условий эксперимента.

Ключові слова: динамічна дифракція, несиметрична дифракція, когерентне розсіяння, рентґенодифракційні методи діягностики.

Key words: dynamical diffraction, asymmetric diffraction, coherent scattering, x-ray diffractometric diagnostics.

Ключевые слова: динамическая дифракция, несимметричная дифракция, когерентное рассеяние, рентгенодифракционные методы диагностики.

(Отримано 4 грудня 2019 р.; після доопрацювання — 24 червня 2020 р.)

1. ВСТУП

Сучасна мікроелектронна промисловість потребує створення монокристалічних матеріялів із наперед заданими фізичними властивостями, які визначаються як ідеальною кристалічною структурою матеріялу, так і розподіленими по його об'єму структурними дефектами. Визначення дефектної структури за допомогою дифракції Рентґенових променів має важливі з точки зору практики переваги над іншими методами, зокрема неруйнівний характер діягностики, високу чутливість та експресність. Для діягностики дефектної структури монокристалів рентґенодифракційними методами розвинуто цілий ряд підходів, що базуються як на кінематичній [1], так і на динамічній теоріях дифракції [2].

Перспективними для практичного використання є інтеґральні дифрактометричні методи на основі динамічної теорії розсіяння, оскільки вони дають змогу проводити діягностику дефектної структури з найбільшою чутливістю та значно швидше, ніж методи, що базуються на вимірюванні диференційних кривих відбивання.

Кінематичний підхід базується на використанні наближення одноразового розсіяння як когерентних, так і дифузних хвиль. При цьому вплив дефектів зводиться до зменшення амплітуди когерентних хвиль за рахунок впливу Кривоглазового статичного фактора (величини, яку М. О. Кривоглаз називав статичним фактором Дебая-Валлера) [1]. Інтеґральна інтенсивність кінематичного дифузного розсіяння також залежить від характеристик дефектів через вказаний фактор. Однак наближення одноразового розсіяння позбавляє кінематичний підхід можливости діягностики дефектів у кристалах за допомогою метод повної інтеґральної інтенсивности, оскільки при кінематичному розсіянні величина зменшення за рахунок наявности дефектів інтенсивности когерентної компоненти дорівнює інтеґральній інтенсивності дифузної компоненти, і, таким чином, повна (сума Бреґґової та дифузної складових) інтеґральна відбивна здатність завжди дорівнює відбивній здатності ідеального кристалу.

При динамічній дифракції, як було встановлено раніше [3, 4], дефекти проявляються в картині розсіяння не лише через амплітуди хвиль, а й через їхні фази. Цей додатковий (до амплітудного) фазовий механізм впливу дефектів на інтенсивність експоненційно посилює із товщиною кристалів чутливість динамічної лифракції до спотворень кристалічної ґратниці. При цьому зменшення інтенсивности когерентного розсіяння вже не компенсується збільшенням дифузного, а тому з'являється можливість надійної кількісної діягностики дефектної структури монокристалів із використанням метод повної інтеґральної інтенсивности динамічної дифракції. Окрім самого факту експоненційного підсилення внеску дефектів в інтенсивність динамічної дифракції, важливим є те, що величина такого підсилення при динамічному розсіянні залежить, крім товщини кристалу, також і від умов експерименту (довжини хвилі, вектора дифракції, азимутального кута при косонесиметричній дифракції тощо). Більше того, подібне посилення є різним для дефектів різних типів, які одночасно присутні у кристалі. Як наслідок, з'являється можливість істотно підсилювати як прояв дефектів у картині розсіяння в цілому, так і вибірково внесок кожного типу дефектів окремо. Це уможливлює шляхом варіяції експоненційного фазового внеску за рахунок вибору оптимальних умов експерименту проводити надійну кількісну діягностику дефектів кількох типів, що можуть бути присутніми одночасно у монокристалічних матеріялах.

Вибірковість чутливости динамічної картини розсіяння до дефектів різних типів забезпечується, зокрема, різним характером їхнього прояву в когерентній і дифузній компонентах розсіяння [5]. Зокрема, дифузне розсіяння від дефектів малих (набагато менших довжини екстинкції) розмірів має достатньо широкий, у порівнянні з когерентним максимумом, кутовий розподіл навколо вузла оберненої ґратниці. Це означає, що достатньо мала доля розсіяного випромінення потрапляє у кутову область, яка відповідає динамічній дифракції, і при одержанні виразів для інтеґральних за внеском дифузного розсіяння величин можна користуватись асимптотичними наближеннями. Коли у монокристалі присутні дефекти великих розмірів (порівнянних із довжиною екстинкції та більших за неї), все дифузне розсіяння від них концентрусться поблизу вузла оберненої ґратниці, тобто саме в динамічній області. Отже, для інтеґральних величин виникає необхідність врахування як в когерентному, так і в дифузному розсіянні динамічних ефектів від таких дефектів, а саме, багаторазовости розсіяння на періодичній і флюктуаційній частинах кристалічного потенціялу. Одними з наслідків такої багаторазовости є ефекти повного відбивання й аномального проходження дифузного розсіяння, які стають істотними і для його інтеґральних внесків.

Як відомо, в геометрії дифракції за Бреґґом когерентна частина розсіяного випромінення проникає у кристал не глибше довжини Бреґґової екстинкції, тоді як дифузно розсіяне випромінення здатне проникати на глибину дифузної екстинкції, що зазвичай істотно перевищує глибину абсорбції [5, 6]. Внаслідок цього, саме глибина абсорбції визначає об'єм, у якому формується дифузне розсіяння. Оскільки глибина абсорбції набагато більша за довжину Бреґґової екстинкції, то об'єм, з якого виходить дифузно розсіяне випромінення, значно перевищує такий для когерентного розсіяння. В результаті внесок дифузного розсіяння може бути значним навіть при відносно невеликій концентрації дефектів у монокристалі. При цьому, у випадку великих дефектів, дифузно розсіяне випромінення головним чином потрапляє в область динамічної дифракції при виході з глибини кристалу та додатково підсилюється за рахунок ефекту аномального проходження, що приводить до збільшення інтенсивности дифузного розсіяння поблизу екстинкційного провалу, зумовленого ефектом повного відбивання. Ширина екстинкційного провалу, який зумовлений ефектом Бреґґової екстинкції (за рахунок повного відбивання) для дифузних хвиль, що виходять з кристалу, залежить від умов експерименту, зокрема від азимутального кута при косонесиметричній дифракції. Змінюючи азимутальний кут, можна змінювати ширину екстинкційного провалу і, тим самим, збільшувати або зменшувати частку Бреґґової екстинкції та дифузного розсіяння, підсиленого ефектом аномального проходження. При цьому дефекти Кулонового типу, але достатньо великих (співвимірних із довжиною екстинкції) розмірів, за рахунок динамічних ефектів у інтеґральній інтенсивності дифузного розсіяння можуть ефективно проявлятись як дефекти другого класу. Все це дає можливість розділяти внески в інтеґральну інтенсивність дифузно розсіяного випромінення від дефектів різних розмірів.

Однак при мірянні інтеґральних інтенсивностей в експерименті одержується повна інтеґральна інтенсивність, тобто сума когерентної та дифузної складових. Отже, для проведення діягностики характеристик дефектів декількох типів необхідно спочатку дослідити вплив умов експерименту при косонесиметричній дифракції також і на когерентну компоненту розсіяння, що уможливить керувати як внеском у неї від дефектів різних типів, так і величиною внеску когерентної компоненти в сумарну інтеґральну інтенсивність. З цією метою в даній роботі проведено аналізу впливу дефектів на когерентну компоненту диференційної відбивної здатности монокристалу.

2. ВПЛИВ ДЕФЕКТІВ НА КОГЕРЕНТНУ КОМПОНЕНТУ ВІДБИВНОЇ ЗДАТНОСТИ В УМОВАХ КОСОНЕСИМЕТРИЧНОЇ ДИФРАКЦІЇ

Амплітудний коефіцієнт відбивання когерентної компоненти розсіяння в наближенні напівнескінченного кристалу можна записати у вигляді [7, 8]:

$$r_{\rm H} = -\frac{\tilde{y} + \operatorname{sgn}(w_i)^* \sqrt{\tilde{y}^2 - \sigma^2}}{CE\chi_{-\rm H} + \Delta\chi_{0\rm H}},$$
(1)
$$\tilde{y} = \sqrt{b}(\alpha + \alpha_0), \ b = \gamma_0 / |\gamma_{\rm H}|,$$
$$\alpha_0 = (\chi_0 + \Delta\chi_{\rm HH}) / 2 + (\chi_0 + \Delta\chi_{00}) / (2b),$$
$$\sigma^2 = (CE\chi_{\rm H} + \Delta\chi_{\rm H0})(CE\chi_{-\rm H} + \Delta\chi_{0\rm H}).$$

Тут χ_0 , $\chi_{\rm H}$, $\chi_{-\rm H}$ — відповідні компоненти Фур'є комплексної сприйнятливости кристалу, E — Кривоглазів статичний фактор, що описує відхил середньої сприйнятливости кристалу з дефектами від сприйнятливости (або потенціялу) ідеального кристалу, $\Delta\chi_{00}$, $\Delta\chi_{\rm H0}$, $\Delta\chi_{0\rm H}$ і $\Delta\chi_{\rm HH}$ — дисперсійні поправки за рахунок взаємозв'язку когерентного розсіяння з дифузним до відповідних компонент Фур'є сприйнятливости кристалу, C — поляризаційний множник (C = 1 для σ -поляризації і $C = \cos(2\theta_B)$ для π поляризації), θ_B — Бреґґів кут, $\alpha = \Delta\theta \sin(2\theta_B)$, γ_0 і $\gamma_{\rm H}$ — напрямні косинуси падної та дифраґованої хвиль, $w_i = {\rm Im}(\tilde{y}^2 - \sigma^2)$, $\Delta\theta$ відхил кута падіння від Бреґґової умови. Знак $\sqrt[4]{x}$ означає, що при відшуканні квадратного кореня з x слід брати лише його додатнє значення.

Когерентна компонента диференційної відбивної здатности, відповідно до (1), визначається виразом:

$$R_{\rm coh}(\Delta\theta) = \left|r_{\rm H}\right|^2 = \left|\frac{\tilde{y} + \operatorname{sgn}(w_i)^{\dagger}\sqrt{\tilde{y}^2 - \sigma^2}}{CE\chi_{-\rm H} + \Delta\chi_{0\rm H}}\right|^2.$$
 (2)

Залежність від дефектів у виразі (2) виникає за рахунок Кривоглазового статичного фактора та дисперсійних поправок. При цьому слід мати на увазі, що вирази для когерентної компоненти відбивної здатности (2) одержано в рамках теорії збурень, а тому вони справедливі лише за умови

$$\varepsilon_P = |\Delta \chi_{GG'}|/(E|\chi_{\pm H}|) \ll 1.$$

Для ілюстрації впливу дефектів на когерентну складову розсіяного випромінення на рис. 1–3 зображено кутові залежності відношення когерентної компоненти відбивної здатности кристалу з дефектами до когерентної компоненти відбивної здатности ідеального кристалу в умовах косонесиметричної дифракції (a-e). Для порівняння величин впливів ефектів дифузної екстинкції (за рахунок дифузного розсіяння) та статичного фактора на когерентне розсіяння на рис. 1–3, z-e представлено кутову залежність відношення когерентної відбивної здатности кристалу з урахуванням Кривоглазового статичного фактора та коефіцієнта дифузної екстинкції до когерентної компоненти відбивної здатности з урахуванням лише статичного фактора. Таке відношення характеризує вплив екстинкції за рахунок дифузного розсіяння на когерентну компоненту інтенсивности. Розрахунки проведено для дислокаційних петель розмірами у 0,02 мкм, 3,5 мкм, 7 мкм, які



Рис. 1. Залежності відношення ρ_1 когерентної компоненти диференційної відбивної здатности кристалу з дефектами до когерентної компоненти диференційної відбивної здатности ідеального кристалу від $\Delta\theta$ (*a*-*e*) та відношення ρ_2 когерентної компоненти відбивної здатности з урахуванням статичного фактора та коефіцієнта дифузної екстинкції до відбивної здатности з урахуванням лише статичного фактора (*z*-*e*). Розрахунки проведено для монокристалу Si з дислокаційними петлями радіюсом R = 0,02 мкм і концентрацією $c = 3 \cdot 10^{-10}$, випромінення Мо K_{a1} , $\psi = 35,27^{\circ}$, відбивання (220) (*a*, *z*), відбивання (440) (*б*, *д*), відбивання (660) (*e*, *e*).¹



Рис. 2. Теж саме, що й на рис. 1, але для дислокаційних петель радіусом R = 3,5 мкм і концентрацією $c = 2,5 \cdot 10^{-16}$.²



Рис. 3. Теж саме, що й на рис. 1, але для дислокаційних петель радіусом R = 7 мкм і концентрацією $c = 4, 1.10^{-17}.^3$

будемо далі називати малими, середніми та великими петлями відповідно.

В першу чергу, слід відмітити, що найбільше дефекти змінюють когерентну компоненту в тих кутових областях, які є найбільш чутливими до динамічних ефектів у дифузному розсіянні, тобто поблизу Бреґґового максимуму. Вказані зміни полягають у зменшенні когерентної компоненти (рис. 1–3, a-e), що, у свою чергу, дає змогу більш чіткіше проявитися динамічному дифузному розсіянню. При цьому саме великі дислокаційні петлі найсильніше зменшують когерентну компоненту поблизу Бреґґового максимуму, адже розсіяння від дефектів великих розмірів концентрується поблизу области повного відбивання. Крім того, в умовах косонесиметричної дифракції, як видно з рис. 1–3, e, можна істотно підсилити вказане зменшення когерентної компоненти як за рахунок вибору більшого модуля вектора дифракції, так і за рахунок зміни азимутального кута.

Важливою з точки зору практичного використання динамічного розсіяння у кристалах з дефектами в умовах косонесиметричної дифракції є вибірковість чутливости до дефектів різних розмірів. Аналіза механізмів впливу дефектів на когерентну компоненту уможливлює використати деякі спрощення при розв'язанні оберненої задачі. Зокрема, як видно з рис. 1, *г*-е, вплив коефіцієнта екстинкції на когерентну компоненту розсіяння у випадку дислокаційних петель малих розмірів складає кілька десятих відсотка, що значно менше похибки експерименту. У випадку присутности в кристалі дефектів декількох типів загальний коефіцієнт екстинкції є сумою коефіцієнтів екстинкції від кожного типу дефектів. Отже, при розрахунку когерентної компоненти відбивної здатности у кристалі з декількома типами дефектів можна нехтувати в коефіцієнті екстинкції доданком, що відповідає малим дефектам. Вплив малих дефектів на когерентну компоненту проявляється тільки через Кривоглазів статичний фактор, в якому слід зберегти відповідний доданок. При цьому величину прояву статичного фактора можна змінювати за рахунок вибору вектора дифракції (рис. 1, *а-в*).

Однак навіть прояв малих дефектів у картині розсіяння лише через статичний фактор має певні особливості в динамічній теорії у порівнянні з кінематичною. Дійсно, в кінематичній теорії статичний фактор тільки зменшує інтенсивність когерентного розсіяння в E^2 разів, тоді як при динамічному розсіянні відбувається також перерозподіл когерентної інтенсивности (рис. 1, a-s). Як видно з вказаних рисунків, когерентна компонента інтенсивности зменшується в E^2 разів (горизонтальна суцільна лінія) лише на хвостах кривої відбивання, тоді як в області динамічного розсіяння вплив статичного фактора зумовлює перерозподіл інтенсивности. Зокрема, в області повного відбивання (поблизу $\Delta \theta = 0$) статичний фактор практично не впливає на ефект повного відби-

260

вання, і відбивна здатність залишається близькою до одиниці навіть при збільшенні фактора за рахунок збільшення вектора дифракції (рис. 1, *в*). Причина такої поведінки когерентної компоненти інтенсивности при зміні Кривоглазового статичного фактора полягає в тому, що він впливає не лише на поглинання у відбивній здатності, а й на заломлення, тобто при динамічному розсіянні статичний фактор теж впливає на фазовий механізм прояву дефектів.

Вплив дефектів середніх і великих розмірів на когерентну компоненту розсіяння відрізняється від впливу дефектів малих розмірів (рис. 2, 3). Зокрема, вже для дефектів середніх розмірів вплив коефіцієнта екстинкції істотно збільшується (рис. 2, z-e) і може сягати 50%. При цьому величина впливу екстинкції за рахунок розсіяння на дефектах істотно залежить як від вектора дифракції, так і від азимутального кута. При зменшенні параметра асиметрії b відносно симетричного значення b = 1 прояв екстинкції помітно зменшується (рис. 2, *г*-*e*, штрихова лінія), тоді як при збільшенні параметра асиметрії *b* > 1 прояв екстинкції істотно зростає (рис. 2, г-е, точкова лінія). При зменшенні впливу екстинкції на когерентну компоненту розсіяння (рис. 2, е, штрихована лінія) характер впливу дефектів середніх розмірів на когерентну компоненту (рис. 2, в, штрихована лінія) стає аналогічним до характеру впливу малих дефектів (рис. 2, a-e), а саме, в області повного відбивання когерентна компонента змінюється слабо. Однак при збільшенні впливу екстинкції (рис. 2, е, точкова лінія) характер впливу дефектів на когерентну компоненту розсіяння істотно змінюється (див. для порівняння точкову та штриховану лінії на рис. 2, в). При значному впливі екстинкції когерентна компонентна відбивної здатности в області повного відбивання зменшується.

Аналогічна поведінка спостерігається і для дефектів великих розмірів (рис. 3). Отже, при окремих міряннях когерентної та дифузної складових у тривісній схемі зменшення висоти когерентного максимуму при b > 1 (яке додатково можна підсилити шляхом вибору більшого модуля вектора дифракції) може свідчити про наявність у кристалі дефектів великих розмірів.

Таким чином, варіяція азимутального кута при косонесиметричній дифракції (особливо при великому модулі вектора дифракції) уможливлює ефективно розділяти внески в картину розсіяння від дефектів малих і великих розмірів. При цьому слід зауважити, що величина когерентної компоненти може істотно зменшуватися при асиметричній дифракції. Така поведінка когерентної компоненти є характерною для дефектів другого класу при кінематичній дифракції. Значне зменшення когерентної компоненти відбивної здатности за рахунок вибору умов експерименту, в яких дефекти великих розмірів поводять себе як дефекти другого класу, уможливлює збільшити відносний внесок дифузної компоненти розсіяння і, відповідно, збільшити інформативність діягностики дефектної структури монокристалічних матеріялів з використанням інтеґральних рентґенодифракційних метод.

3. ВИСНОВКИ

В роботі досліджено когерентну компоненту відбивної здатности в умовах косонесиметричної дифракції Рентґенових променів у монокристалічних матеріялах зі статистично розподіленими мікродефектами. Показано істотний вплив асиметрії дифракції на вибірковість чутливости картини дифракції до різного типу дефектів. Проаналізовано амплітудний і дисперсійний механізми прояву дефектів у когерентній компоненті розсіяння. Встановлено експериментальні умови, які уможливлюють найефективніше керувати внесками амплітудного й екстинкційного механізмів, та показано значне поліпшення діягностичних можливостей за рахунок впливу на когерентну компоненту відбивної здатности асиметрії дифракції. Описано умови, які приводять до того, що дефекти першого класу ефективно проявляються у динамічній картині розсіяння як дефекти другого класу. Це уможливлює додатково підвишити інформативність діягностики за рахунок збільшення частки дифузного розсіяння в повній інтеґральній інтенсивності динамічної дифракції.

Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України (договір № 28/19-Н).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

- 1. M. A. Krivoglaz, X-Ray and Neutron Diffraction in Nonideal Crystals (Berlin: Springer: 1996).
- Л. И. Даценко, В. Б. Молодкин, М. Е. Осиновский, Динамическое рассеяние рентгеновских лучей реальными кристаллами (Киев: Наукова думка: 1988).
- В. В. Лизунов, В. Б. Молодкин, С. В. Лизунова, Н. Г. Толмачев,
 Е. С. Скакунова, С. В. Дмитриев, Б. В. Шелудченко, С. М. Бровчук,
 Л. Н. Скапа, Р. В. Лехняк, Е. В. Фузик, *Металлофиз. новейшие технол.*,
 36, № 7: 857 (2014); https://doi.org/10.15407/mfint.36.07.0857.
- 4. Л. Н. Скапа, В. В. Лизунов, В. Б. Молодкин, Е. Г. Лень, Б. В. Шелудченко, С. В. Лизунова, Е. С. Скакунова, Н. Г. Толмачев, С. В. Дмитриев, Р. В. Лехняк, Г. О. Велиховский, В. В. Молодкин, И. Н. Заболотный, Е. В. Фузик, О. П. Васькевич, Металлофиз. новейшие технол., 37, № 11: 1567 (2015); https://doi.org/10.15407/mfint.37.11.1567.

- В. Б. Молодкин, А. И. Низкова, А. П. Шпак, В. Ф. Мачулин, В. П. Кладько, И. В. Прокопенко, Р. Н. Кютт, Е. Н. Кисловский, С. И. Олиховский, Е. В. Первак, И. М. Фодчук, А. А. Дышеков, Ю. П. Хапачев, Дифрактометрия наноразмерных дефектов и гетерослоев кристаллов (Киев: Академпериодика: 2005).
- 6. З. Г. Пинскер, Рентгеновская кристаллооптика (Москва: Наука: 1982).
- V. B. Molodkin, S. I. Olikhovskii, E. N. Kislovskii, E. G. Len', and E. V. Pervak, phys. status solidi (b), 227: 429 (2001); https://doi.org/10.1002/1521-3951(200110)227:2<429::AID-PSSB429>3.0.CO;2-C.
- S. I. Olikhovskii, V. B. Molodkin, E. N. Kislovskii, E. G. Len', and E. V. Pervak, phys. status solidi (b), 231: 199 (2002); https://doi.org/10.1002/1521-3951(200205)231:1<199::AID-PSSB199>3.0.CO;2-Y.

REFERENCES

- 1. M. A. Krivoglaz, X-Ray and Neutron Diffraction in Nonideal Crystals (Berlin: Springer: 1996).
- L. I. Datsenko, V. B. Molodkin, and M. E. Osinovskiy, *Dinamicheskoye Rasseyanie* Rentgenovskikh Luchey Real'nymi Kristallami [Dynamical X-Ray Scattering by Nonideal Crystals] (Kyiv: Naukova Dumka: 1988) (in Russian).
- V. V. Lizunov, V. B. Molodkin, S. V. Lizunova, N. G. Tolmachev,
 E. S. Skakunova, S. V. Dmitriev, B. V. Sheludchenko, S. M. Brovchuk,
 L. N. Skapa, R. V. Lekhnyak, and E. V. Fuzik, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 36, No. 7: 857 (2014) (in Russian); https://doi.org/10.15407/mfint.36.07.0857.
- L. N. Skapa, V. V. Lizunov, V. B. Molodkin, E. G. Len', B. V. Sheludchenko, S. V. Lizunova, E. S. Skakunova, N. G. Tolmachev, S. V. Dmitriev, R. V. Lekhnyak, G. O. Velikhovskiy, V. V. Molodkin, I. N. Zabolotnyy, E. V. Fuzik, and O. P. Vas'kevich, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 37, No. 11: 1567 (2015) (in Russian); https://doi.org/10.15407/mfint.37.11.1567.
- V. B. Molodkin, A. I. Nizkova, A. P. Shpak, V. F. Machulin, V. P. Klad'ko, I. V. Prokopenko, R. N. Kyutt, E. N. Kislovskiy, S. I. Olikhovskiy, E. V. Pervak, I. M. Fodchuk, A. A. Dyshekov, and Yu. P. Khapachev, *Difraktometriya Nanorazmernykh Defektov i Geterosloyov Kristallov* [Diffractometry of Nanosize Defects and Crystal Heterolayers] (Kyiv: Akademperiodyka: 2005) (in Russian).
- 6. Z. G. Pinsker, *Rentgenovskaya Kristallooptika* [X-Ray Crystal Optics] (Moscow: Nauka: 1982) (in Russian).
- V. B. Molodkin, S. I. Olikhovskii, E. N. Kislovskii, E. G. Len', and E. V. Pervak, *phys. status solidi* (b), 227: 429 (2001); https://doi.org/10.1002/1521-3951(200110)227:2<429::AID-PSSB429>3.0.CO;2-C.
- S. I. Olikhovskii, V. B. Molodkin, E. N. Kislovskii, E. G. Len', and E. V. Pervak, *phys. status solidi* (b), 231: 199 (2002); https://doi.org/10.1002/1521-3951(200205)231:1<199::AID-PSSB199>3.0.CO;2-Yb.

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,

^{36,} Academician Vernadsky Blvd.,

UA-03142 Kyiv, Ukraine

¹ Δθ-dependences of both the ratio of the coherent component of the differential reflectivity of the crystal with defects to the coherent component of the differential reflectivity of the perfect crystal (*a-e*), ρ_1 , and the ratio of the coherent component of the reflectivity with taking into account static factor and diffuse extinction coefficient to the reflectivity with taking into account only static factor (*z-e*), ρ_2 . Calculations are performed for a single crystal Si with dislocation loops of radius $R = 0.02 \ \mu m$ and concentration $c = 3 \cdot 10^{-10}$, radiation MoK_{*a*1}, $\psi = 35.27^{\circ}$, reflection (220) (*a*, *z*), reflection (440) (*b*, *∂*), and reflection (660) (*b*, *e*). ² See the caption of Fig. 1, but for dislocation loops of radius $R = 3.5 \ \mu m$ and concentration

 $c = 2.5 \cdot 10^{-16}$.

³ See the caption of Fig. 1, but for dislocation loops of radius $R = 7 \ \mu m$ and concentration $c = 4.1 \cdot 10^{-17}$.

PACS numbers: 71.20.Nr, 72.80.Le, 72.80.Tm, 78.40.-q, 81.07.Wx, 81.15.Gh, 81.20.-n

Наноструктурный композит для фотокаталитического применения O-g-C₃N₄/TiO₂, полученный синтезом О-допированного нитрида углерода на поверхности наночастиц анатаза

М. Э. Бондаренко, П. М. Силенко, Ю. М. Солонин, А. В. Рагуля, Н. И. Губарени, М. Н. Загорный, О. Ю. Хижун, Н. Ю. Остаповская

Институт проблем материаловедения им. И. М. Францевича НАН Украины, ул. Кржижановского, 3, 03142 Киев, Украина

Новый наноструктурный композитный материал O-g-C₃N₄/TiO₂ (фаза анатаза) синтезирован газофазным методом посредством осаждения Одопированного g-C₃N₄ на наноразмерные частицы порошка анатаза (с размером частиц = 10 нм) в особых реакционных условиях пиролиза меламина в присутствии фиксированного объёма воздуха. Осаждение О $g ext{-} \mathrm{C}_3\mathrm{N}_4$ ($\cong5 ext{-}6\%$ O) на поверхности наночастиц порошка анатаза подтверждается методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и инфракрасной спектроскопии с фурье-преобразованием. СЭМмикрофотографии наночастиц композита O-g-C₃N₄/TiO₂ (анатаз) демонстрируют расположение TiO, в виде отдельных глобулярных наночастиц и гроздей между пластинами и в каналах пористых чешуйчатых пластин О-g-С₃N₄. Методом УФ- и видимой спектроскопии установлено, что в ряду от g-C₃N₄/TiO₂ до O-g-C₃N₄/TiO₂ в спектрах наблюдается батохромный сдвиг длинноволнового края полосы фундаментального поглощения, а ширина запрещённой зоны уменьшается от 2,6 эВ до 2,3 эВ соответственно. Синтез наноструктурного композита $O-g-C_3N_4/TiO_2$ (фаза анатаза) одностадийным методом может быть использован как экономически эффективный способ избежать недостатков каждого компонента и реализовать синергический эффект создания большего числа центров адсорбции и активных центров реакции вследствие допирования атомами кислорода и конструирования гетероперехода для повышения фотокаталитической активности материала.

Новий наноструктурний композитний матеріял O-g-C₃N₄/TiO₂ (фаза анатазу) синтезовано газофазною методою за допомогою осадження Одопованого g-C₃N₄ на нанорозмірні частинки порошку анатазу (з розміром частинок у ≅ 10 нм) в особливих реакційних умовах піролізи меламіну за присутности фіксованого об'єму повітря. Осадження О-g-C₃N₄ (≅ 5-6% О) на поверхні наночастинок порошку анатазу підтверджується методами рентґенофазової аналізи, сканувальної електронної мікроскопії, рентґенівської фотоелектронної спектроскопії та інфрачервоної спектроскопії з Фур'є-перетвором. СЕМ-мікрофотографії наночастинок композиту O-g-C $_3N_4/TiO_2$ (анатаз) демонструють розташування TiO_2 у вигляді окремих ґлобулярних наночастинок і ґрон між пластинами та в каналах пористих лускуватих пластин O-g-C₃N₄. Методою УФ- і видимої спектроскопії встановлено, що в ряду від g-C $_3N_4/TiO_2$ до O-g- C_3N_4/TiO_2 в спектрах спостерігається батохромний зсув довгохвильового краю смуги фундаментального поглинання, а ширина забороненої зони зменшується від 2,6 еВ до 2,3 еВ відповідно. Синтеза наноструктурного композиту O-g-C₃N₄/TiO₂ (фаза анатазу) одностадійною методою може бути використана як економічно ефективний спосіб уникнути недоліків кожного компонента та реалізувати синергійний ефект створення більшого числа центрів адсорбції й активних центрів реакції внаслідок допування атомами Оксиґену та конструювання гетеропереходу для підвищення фотокаталітичної активности матеріялу.

The new nanostructured composite material $O-g-C_3N_4/TiO_2$ (anatase phase) is synthesized by means of the gas-phase method by deposition O-doped g- C_3N_4 on nanosize particles of anatase powder (with a particle size of $\cong 10$ nm) under special reaction conditions of melamine pyrolysis in the presence of fixed volume of air. The deposition of $O-g-C_3N_4 \cong 5-6\%$ O) on the surface of anatase powder nanoparticles is confirmed by x-ray phase analysis, scanning electron microscopy, x-ray photoelectron spectroscopy and infrared spectroscopy with Fourier transform. SEM micrographs of the O $g-C_3N_4/TiO_2$ composite (anatase) nanoparticles demonstrate the arrangement of TiO_2 as separate globular nanoparticles and clusters between the plates and in the channels of the porous bladed plates $O-g-C_3N_4$. Using the UV and visible spectroscopy, it is found that, in the series from g- C_3N_4/TiO_2 to $O-g-C_3N_4/TiO_2$, a bathochromic shift of the long-wavelength edge of fundamental absorption band is observed in the spectra, and the band gap decreases from 2.6 eV to 2.3 eV, respectively. The synthesis of the nanostructured O-g- C_3N_4/TiO_2 composite (anatase phase) by means of a single-stage method can be used as a cost-effective way to avoid the disadvantages of each component and to realize the synergic effect for creating more adsorption centres and active reaction centres due to doping with oxygen atoms and the construction of a heterojunction to increase the photocatalytic activity of the material.

Ключевые слова: нанокомпозит O-g-C₃N₄/TiO₂, анатаз, O-допированный нитрид углерода, меламин, фотокатализатор, пиролиз.

Ключові слова: нанокомпозит O-g-C₃N₄/TiO₂, анатаз, О-допований нітрид вуглецю, меламін, фотокаталізатор, піроліза.

Key words: nanocomposite $O-g-C_3N_4/TiO_2$, anatase, O-doped carbon nitride, melamine, photocatalyst, pyrolysis.

(Получено 3 декабря 2019 г.; окончательная версия — 12 декабря 2019 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Огромный научный и практический интерес к технологическим процессам фотокаталитической очистки воды и воздуха от токсичных органических примесей и патогенной микрофлоры, осуществления синтеза водорода с помощью фотолиза воды, а также фотокаталитического восстановления $\rm CO_2$ до $\rm CH_4$ и его гомологов обусловлен тем, что они направлены на решение глобальных проблем энергосбережения [1–7]. Создание современных материалов на основе полупроводниковых систем, обеспечивающих использование солнечного излучения в качестве неисчерпаемого источника энергии — одна из наиболее актуальных задач материаловедения.

Графитоподобный нитрид углерода (g- C_3N_4), характеризующийся как дешёвый в изготовлении, нетоксичный и химически высокостойкий полимерный материал, привлекает особое внимание в качестве перспективного фотокатализатора для возобновляемой (зелёной) энергетики, способного поглощать видимый свет. Однако, как фотокатализатор нитрид углерода обладает рядом недостатков, в частности, ширина запрещённой зоны g- C_3N_4 составляет $\cong 2,7$ эВ, что позволяет использовать только часть видимой области солнечного света с длиной волны до $\cong 460$ нм.

Следовательно, актуальной задачей для расширения сферы применения нитрида углерода является оптимизация его каталитических, электронных и оптических свойств, в частности, посредством модифицирования ширины запрещённой зоны. Поэтому объектом возрастающего интереса исследователей становится допированный атомами других элементов (металлов [8, 9] или неметаллов, в особенности кислорода [7, 10–19]) g-C₃N₄. Первые исследования показали, что модифицированные кислородом образцы нитрида углерода более активны как фотокатализаторы (ФК), чем бескислородный g-C₃N₄ [7, 10-19]. Допирование кислородом способствует эффективному разделению фотогенерированных электронно-дырочных пар и подавлению процессов их рекомбинации, расширению диапазона поглощения света. В результате граница фоточувствительности легированного кислородом нитрида углерода $\mathrm{O}\text{-}g\text{-}\mathrm{C}_3\mathrm{N}_4$ в видимом спектре сдвигается до ≈ 500 нм и более [10-12, 14, 15]. Наблюдалось существенное повышение эффективности фотокаталитического выделения водорода и разложения токсичных органических соединений вследствие О-модифицирования нитрида углерода. Например, легированный кислородом g-C₃N₄ демонстрирует превосходные фотокаталитические характеристики скорости фотодеградации родамина Б (RhB) 0,249 мин⁻¹ и скорости выделения водорода 3174 мкмоль·ч⁻¹·г⁻¹,что в > 35 раз и в \cong 4 раза выше, чем у обычного чистого g-C₃N₄ (0,007 мин⁻¹ и 846 мкмоль·ч⁻¹·г⁻¹ соответственно) в видимом свете [1]. Катализатор, содержащий 40% пористого O-g-C₃N₄, может разлагать бисфенол А (15 мг·л⁻¹) в течение 240 минут [18]. Обработанный озоном нитрид углерода увеличивает константы фотокаталитической деградации RhB примерно в 6 раз [14], ускоряет фоторазложение метиленового синего в 5 раз и в 2 раза ускоряет образование H₂ по сравнению с необработанным нитридом углерода.

В исследовании [13] показано, что легированный О-g-C₃N₄ проявляет в 6,1 раз более высокую активность реакции выделения водорода (с кажущейся квантовой эффективностью 7,8% при 420 нм), чем немодифицированный g-C₃N₄. При использовании термически окислённого пористого нитрида углерода среднее выдефотокаталитического водорода в объёме ление 1430.1мкмоль г⁻¹ ч⁻¹ достигается за 8 часов при облучении видимым светом, что в 4,3 раза выше, чем исходного образца g-C₃N₄ (334,3 мкмоль г⁻¹.ч⁻¹) [12]. По данным [16] скорость выделения фотокаталитического водорода при использовании легированного O-g- C_3N_4 в 13,9 раза выше, чем для недопированного g- C_3N_4 . Согласно [15], легирование кислородом изменяет свойства нитридуглеродного катализатора, приводя к повышенной фотокаталитической способности к образованию Н₂O₂, более чем в 7,6 раз выше, чем у чистого g-C₃N₄ [15]. Отметим, что немногочисленные известные способы функционализации кислородом нитрида углерода представляют собой многостадийные (как минимум двухстадийные) методы, так как предполагают пост-синтезную обработку озоном, азотной кислотой или перекисью водорода предварительно синтезированного недопированного $g-C_3N_4$ [10–12, 18, 19]. Например, в [10] О-g-C₃N₄ (до 7% О) получали посредством предварительного синтеза бескислородного g-C₃N₄ с последующей длительной (более 10 ч) обработкой его перекисью водорода в тефлоновом автоклаве при 140°С. В Институте проблем материаловедения НАН Украины (ИПМ) впервые предложен одностадийный метод прямого синтеза допированного кислородом нитрида углерода в особых условиях пиролиза [20, 21] пиридина [22], меламина [23], мочевины [24-26] или смеси циануровой кислоты и мочевины [27].

Наряду с методом модифицирования кислородом нитрида углерода для увеличения активности ФК на его основе перспективным также является другой подход: создание бинарных композитных фотокаталитических материалов, в частности, g- C_3N_4/TiO_2 [2–5]. Диоксид титана относится к полупроводникам с

широкой шириной запрещённой зоны (≅ 3,2 эВ для анатаза) и является одним из самых распространённых фотокатализаторов благодаря дешевизне, простоте в изготовлении, отсутствию токсичности и устойчивости в фотокоррозионных растворах электролитов. Однако применение TiO₂ в качестве фотокатализатора ограничено рядом недостатков, в частности низкой квантовой эффективностью процесса из-за большей скорости рекомбинации фотогенерированных электрон-дырочных пар, чем скорость захвата фотогенерированных зарядов и, главное, ограниченным ультрафиолетовой областью спектром поглощения, которая составляет менее 7% излучения Солнца, что делает невозможным использование энергии солнечного света. Отличительной чертой фотокаталитических материалов на основе композита $g-C_3N_4/TiO_2$ является наличие гетеропереходов, которые способствуют разделению заряда в фотокатализаторах и, соответственно, увеличению квантового выхода целевого процесса. Рядом исследований [2-5] показано, что синергетический эффект комбинации g-C₃N₄ и TiO₂ (в частности, фазы анатаза) приводит к улучшению поглощения видимого света и усиливает фотокаталитическую активность, в частности, для инактивации бактерий в воде под воздействием видимого света [6].

Однако, при использовании композита на основе недопированного g- C_3N_4/TiO_2 , также как и при использовании обычного g- C_3N_4 , возможно ограниченное использование солнечной энергии, т.к. они проявляют фотоактивность только в ближней синей области видимого спектра (с длиной волны менее 460 нм). Поскольку у модифицированных кислородом образцов, синтезированных в ИПМ, фоточувствительность проявляется практически во всей области видимого спектра, полагаем, что для получения нового эффективного полупроводникового фотокатализатора хорошей стратегией является сочетание О-допированного g- C_3N_4 с TiO₂ в фазе анатаза.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Осаждение допированного кислородом нитрида углерода на поверхность наночастиц анатаза осуществляли в соответствии с одностадийным методом, разработанным в ИПМ для синтеза композита O-g-C₃N₄/TiO₂ (фаза рутила) [28]. В свою очередь, осаждение легированного кислородом нитрида углерода на частицы порошка рутила проводили в соответствии с газофазным методом прямого синтеза индивидуального порошка O-g-C₃N₄ в особых реакционных условиях пиролиза меламина [23]. Особенность одностадийного метода (исключающего предварительный синтез бескислородного g-C₃N₄ с последующим его окислением) получения

допированного кислородом нитрида углерода заключается в том, что O-g-C₃N₄ образуется в присутствии фиксированного объёма воздуха в парогазовом реакционном пространстве и преимущественно локализуется посредством осаждения в более низкотемпературных (относительно наиболее высокотемпературной зоны локализации прекурсора) зонах кварцевого реактора. С целью получения наноструктурированного продукта O-g-C₃N₄/TiO₂ (фаза анатаза) исследования проводили при варьировании различных технологических (выбор зоны локализации O-g-C₃N₄ на частицах анатаза) и реакционных (температуры и времени пребывания прекурсора в наиболее высокотемпературной зоне) параметров. Образцы бледно-жёлтого цвета порошка композита O-g-C₃N₄/TiO₂ (анатазной фазы) получали термообработкой меламина при 540– 580°C в течение 0,5–1,5 ч.

Синтезированные образцы были аттестованы методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроско-(СЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии пии (РФЭС) и инфракрасной (ИК) спектроскопии с фурьепреобразованием. Оптические свойства синтезированных материалов исследованы посредством ультрафиолетовой (УФ) и видимой спектроскопии.

Кристаллическая структура синтезированных порошков была определена методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра УМ-1 (Си K_{α} -излучение с никелевым фильтром, $\lambda = 0,154$ нм) в геометрии Брэгга–Брентано ($2\theta = 5-60^{\circ}$). Меж-плоскостное расстояние (d, нм) рассчитывали с помощью уравнения Вульфа–Брэгга.

Электронные микрофотографии образцов регистрировали на сканирующем электронном микроскопе MIRA3 TESCAN. Образцы порошков в количестве 10 мг наносили на отполированные Siпластины (5×5 мм) с последующим напылением золота толщиной 30 нм в течение 15 минут.

Спектры ИК в режиме отражения были записаны в диапазоне от 4000 до 400 см⁻¹ со спектральным разрешением 8 см⁻¹ с использованием спектрометра Nicolet Nexus FTIR (Thermo Scientific). Исследуемые образцы были спрессованы в таблетки с бромистым калием в соотношении 1:100. Рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры образцов были измерены на фотоэлектронном спектрометре производства SPECS Surface Nano Analysis Company (Германия) с полусферическим анализатором PHOIBOS.

Спектры диффузного отражения в ультрафиолетовом и видимом диапазоне (200–1000 нм) были записаны на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda Bio 35 UV-Vis с интегрирующей сферой Labsphere RSA-PR-20 (с использованием BaSO₄ в качестве стан-
дарта рассеяния) и преобразованы в координатах функции Кубелки-Мунка [29]. Ширину запрещённой зоны (E_s) полученных образцов оценивали в точке пересечения с осью абсцисс касательной, построенной к длинноволновому краю полосы фундаментального поглощения.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При термообработке меламина в течение 0,5, 1,0 и 1,5 ч в наиболее высокотемпературной реакционной зоне при 575°С, в помещённом в низкотемпературную зону керамическом тигле с порошком анатаза образуются порошкообразные продукты, обозначенные как $O-g-C_3N_4/TiO_2-0.5h$, $O-g-C_3N_4/TiO_2-1.0h$ и O-g-С₃N₄/TiO₂-1.5h соответственно. Синтезированные порошки бледно-жёлтого цвета, оттенок которых становится более насыщенным с увеличением времени термовыдержки. В опытах использован порошок анатаза (разработка ИПМ); сырьём для его получения была суспензия гидратированного диоксида титана TiO(OH)₂ (метатитановая кислота), которая является продуктом промежуточной стадии переработки титановых концентратов и шлаков на ПАО «Сумыхимпром». Чтобы подтвердить соответствие продуктов составу композита $O-g-C_3N_4/TiO_2$, в эксперименте также использовали порошки чистых О-g-C₃N₄ (разработка ИПМ [23]) и g- $C_{3}N_{4}$.

Анализ структуры синтезированных композитных образцов (и взятых для сравнения порошков O-g-C₃N₄, g-C₃N₄ и исходного TiO₂ анатазной фазы) проводился методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-2М (CuK_aизлучение, Ni-фильтр). На дифрактограммах всех синтезированных при 575°C композитных образцов (рис. 1, кривые 2, 3) наблюдаются рефлексы, присутствующие как в рентгенограмме чистого диоксида титана (рис. 1, кривая 1), так и в рентгенограммах допированного кислородом нитрида углерода O-g-C₃N₄ (рис. 1, кривая 4) и недопированного g-C₃N₄ (рис. 1, кривая 5).

Кроме того, в рентгенограмме образца O-g-C₃N₄/TiO₂-0.5h, полученного при наименьшем времени термовыдержки, наблюдаются следы остатков прекурсора — очень слабые рефлексы меламина при $2\theta = 26,2^{\circ}$ и 13,2°. Найденные значения параметров структуры диоксида титана соответствуют литературным данным для кристаллической модификации анатаза. Характерные пики при $2\theta = 25,4^{\circ}$, 37,0°, 37,9°, 38,7°, 48,3°, 54,1° и 55,4°, отвечающие плоскостям анатаза (101), (103), (004), (112), (200), (105) и (211) соответственно, идентифицированы с помощью базы данных (JCPDS 21-1272). В рентгенограммах допированного кислородом O-g-C₃N₄ (рис. 1, кривая 4) и бескислородного g-C₃N₄ (рис.



Рис. 1. Дифрактограммы порошков: $1 - \text{TiO}_2$ (анатаз); 2 - композита O-g-C₃N₄/TiO₂-0.5h; 3 - композита O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h; $4 - \text{O-g-C}_3\text{N}_4$; 5 - g-C₃N₄.¹

1, кривая 5) присутствуют два характерных рефлекса при $2\theta = 27,5^{\circ}$ (002) и 12,4° (100), соответствующих базе данных (JCPDS 87-1526). Рефлекс при $2\theta = 27,5^{\circ}$ характеризует расстояние ($\cong 0,324$ нм) между смежными нитрид-углеродными монослоями, связанными силами Ван-дер-Ваальса. Уширение и уменьшение интенсивности этого пика в рентгенограмме O-g-C₃N₄ (рис. 1, кривая 4) связывают с разупорядочением слоистой структуры допированного кислородом нитрида углерода из-за присутствия кислородсодержащих функциональных групп [1].

Аналогичное уширение пика, отвечающего межслойному расстоянию, наблюдается и в рентгенограммах образцов композита O-g-C₃N₄/TiO₂ (рис. 1, кривые 2, 3). Слабый рефлекс при 12,4°, отвечающий периодичности (=0,714 нм) между чередующимися гептазиновыми фрагментами в пределах отдельных монослоёв g-С₃N₄, на рентгеновских дифрактограммах образцов, содержащих допированный кислородом нитрид углерода (O-g-C₃N₄, O-g- C_3N_4/TiO_2), практически не наблюдается. Практическое отсутствие пика при 12,4° наиболее вероятно связано с разрывом некоторых связей С-N между гептазиновыми фрагментами и третичным атомом азота в плоскости О-g-C₃N₄ вследствие присоединения кислородсодержащих групп. Возникновение дополнительного рефлекса (широкое гало) при $2\theta = 21,45^{\circ}$ (d = 0,414 нм) на дифрактограмме О-легированного нитрида углерода О-g-C₃N₄ (рис. 1, кривая 4) вызвано, частичным искажением планарности его полимерной сети ((C₆N₇)-N)_n из-за деароматизации некоторых гетероциклов при окислении [23–25]. Важно отметить, что на дифрактограммах порошков бинарного композита (O-g-C₃N₄/TiO₂-0.5h и O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h) также отчётливо наблюдается широкое гало при 21,45°, характерное для О-допированного нитрида углерода.

СЭМ высокого разрешения показала, что образец исходного TiO_2 анатазной фазы (рис. 2, *a*) состоит из мягких агрегатов размером от 50 нм до 500 нм, средний размер неагрегированных, практически монодисперсных частиц которых составляет 10 нм. Микрофотографии порошка TiO_2 показывают глобулярную форму наночастиц. Как видно из СЭМ-изображений, частицы порошка допированного кислородом нитрида углерода O-g-C₃N₄ (рис. 2, *б*) состоят из наложенных друг на друга расслоившихся пористых



Рис. 2. СЭМ-микрофотографии порошков: TiO_2 (анатаз) (*a*); O-*g*-C₃N₄ (*б*); композита O-*g*-C₃N₄/TiO₂-1.5h (*в*, *г*).²

чешуек-пластин осколочной формы, структура пластин близка к графиту. СЭМ-микрофотографии наночастиц композита O-g- C_3N_4/TiO_2 (анатаз) (рис. 2, *в*, *г*) демонстрируют расположение TiO_2 в виде отдельных глобулярных наночастиц и гроздей между пластинами и в каналах чешуйчатых пластин O-g- C_3N_4 . При незначительных увеличениях отчётливо видно, что в пластинчатых частицах имеются поры разного размера (рис. 2, *г*).

Осаждение О-g-C₃N₄ на поверхность частиц порошка анатаза также подтверждается методом ИК-спектрометрии. Известно, что колебательные спектры (рис. 3) как недопированного, так и Омодифицированного нитрида углерода содержат ряд интенсивных характеристических полос поглощения в интервале 1200-1650 см⁻¹ и полосу поглощения около 810 см⁻¹, отвечающую внеплоскостному деформационному колебанию триазинового цикла. Полосы поглощения в ИК-спектре g-C₃N₄ (рис. 3, кривая 1) при 1635, 1564, 1462, 1328, 1245 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям ароматических CN-связей конденсированных азотосодержащих гетероциклов. Следует отметить, что в спектрах образцов, содержащих О-допированный нитрид углерода, наблюдается незначительный красный сдвиг значений характеристических колебаний интервале 1200-1650 см⁻¹. Например, в ИК-спектре композита O-g-C₃N₄/TiO₂-0.5h (рис. 3, кривая 2) колебаниям CNсвязей в гептазиновых фрагментах (C₆N₇) отвечают полосы поглощения при 1641, 1570, 1469, 1335, 1249 см⁻¹. Кроме того, допирование кислородом нитрида углерода приводит к снижению интенсивности характеристических полос поглощения в диапазоне 1200-1650 см⁻¹, что также может быть связано с увеличением степени разупорядоченности структуры образцов композита О-



Рис. 3. ИК-спектры образцов: 1 - g-C₃N₄; 2 -композита O-g-C₃N₄/TiO₂-0.5h; 3 -композита O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h; 4 -O-g-C₃N₄.³

 $g-C_3N_4/TiO_2$ и, в особенности, чистого $O-g-C_3N_4$.

Важной отличительной особенностью ИК-спектров образцов, содержащих О-допированный нитрид углерода, является присутствие (наряду с полосами поглощения, отвечающим колебаниям СN-связей в гептазиновых фрагментах (C_6N_7)), также слабых полос поглощения кислородсодержащих функциональных групп -OH, >C=O и -COOH [23-25]. Пик при 1079 см⁻¹, отвечающий валентной вибрации С-О, наряду с уширенной полосой поглощения О-Н в области 3000-3300 см⁻¹ обычно связывают с присутствием гидроксильных групп. Слабый сигнал при 1755 см⁻¹, наиболее отчётливо проявляющийся в ИК-спектре полученного при наиболее длительной термообработке композита O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h (рис. 3, кривая 3), свидетельствует о формировании карбонильных (карбоксильных) групп. О присутствии карбоксильных групп в спектрах порошков O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h, O-g-C₃N₄/TiO₂-0.5h и O-g-C₃N₄ указывает слабая полоса поглощения при $\cong 2700$ см⁻¹, характерная для связи –О–Н карбоксильной группы.

Отметим, что наличие кислородсодержащих функциональных групп в структуре O-g-C₃N₄, хорошо согласуется с литературными данными [10, 11, 15, 17, 30]. Тем не менее, некоторые исследователи считают (и также представляют убедительные доказательства), что внедрение атомов О преимущественно происходит в положении двухкоординированного азота [13, 16, 18]. Наиболее вероятно, что в структуре решётки O-g-C₃N₄ возможно как присоединение кислорода в виде функциональных групп, так и замещение двухкоординированного азота кислородом [31].

В ИК-спектре нанокомпозита O-g-C₃N₄/TiO₂-0.5h (рис. 3, кривая 2) наблюдается характерный для TiO₂ слабый широкий сигнал в области 500-800 см⁻¹. Однако, в спектре образца O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h, полученного при более длительном осаждении прекурсора, широкая полоса поглощения Ti-O-Ti-связи уже не проявляется.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследовали химический состав и электронное состояние атомов на поверхности синтезированного композитного материала. Обзорный РФЭ-спектр образца O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h (рис. 4) содержит четыре сигнала, которые соответствуют C1s-, N1s-, O1s- и Ti2p-спектральным линиям. В условиях осаждения избытка прекурсора (меламина) поверхность частиц порошка анатаза практически полностью покрыта O-допированным нитридом углерода (по данным РФЭС содержание TiO₂ на поверхности образца O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h менее 10%). Этот факт объясняет слабую интенсивность сигнала Ti в обзорном спектре. Энергия связи электронов Ti2p (пики при 459,3 и 465,3 эВ относятся к Ti2p^{3/2} и Ti2p^{1/2}) (рис. 5) соответствуют степени окисления Ti⁴⁺ в анатазной фазе диоксиде титана

276



Рис. 4. Обзорный РФЭ-спектр образца О-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h.⁴



Рис. 5. Ti2*p*-спектр образца O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h.⁵

[2]. Спектральные линии C1s, N1s и O1s представляют собой ассиметричные пики, что указывает на существование в нитридуглеродной сетке разных типов химических связей между атомами азота, углерода и кислорода, которые могут быть заметны при разложении сложных спектров на индивидуальные пики. Для каждого из трёх спектров деконволюция пиков была сделана двумя гауссовыми линиями.

Пик C1s (рис. 6) включает две всегда присутствующие в спектре нитрида углерода основные линии, центрированные при $\cong 288,1$ и 284,5 эВ, которые соответствуют связям C–C примесного углерода и связям N–C=N гептазиновой плоскости g-C₃N₄ соответственно



Рис. 6. C1*s*-спектр образца O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h.⁶

[10, 11, 32]. Кроме того, пологое плечо пика при \cong 288,1 указывает на вклад слабой спектральной линия при \cong 290,0 эВ, отвечающей связям С–О или С=О в допированном кислородом нитриде углерода [10, 11, 32]. Деконволюция спектра N1s (рис. 7) композита O-g-C₃N₄/TiO₂ показала наличие двух основных пиков с центрами при 398,4 и 399,7 эВ, которые были отнесены к двухкоординированному азоту (C=N-C) и трёхкоординированному мостиковому азоту (N–(C)₃) в нитрид-углеродной матрице соответственно.

Деконволюция спектра O1s композита O-g-C₃N₄/TiO₂ показала наличие двух основных максимумов (рис. 8). Эти пики с энергиями связи $\cong 531,2$ и 529,1 эВ в XPS-спектре высокого разрешения O1s могут быть отнесены к атомам кислорода в Олегированном углеродном нитриде (C=O, C-O) и рутиле (Ti-O) соответственно. В соответствии с результатами РФЭС содержание кислорода, связанного с углеродом, в образце O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h составляет 5,3%.

Посредством спектров диффузного отражения, преобразованных в координатах функции Кубелки-Мунка, были изучены светопоглощающие свойства допированных кислородом образцов нитрида углерода O-g-C₃N₄ и композита O-g-C₃N₄/TiO₂ по сравнению с исходной фазой анатаза и нелегированным g-C₃N₄ (рис. 9). Спектры оптического поглощения показывают, что порошки чистого немодифицированного нитрида углерода (рис. 9, кривая 1) и анатаза (рис. 9, кривая 5) имеют собственное полупроводниковое поглощение в синей области видимого спектра и ультрафиолетовой области соответственно: край поглощения TiO₂ находится около 380 нм, а нелегированного g-C₃N₄ — около 460 нм. В спектрах поглощения



Рис. 7. N1*s*-спектр образца O-*g*-C₃N₄/TiO₂-1.5h.⁷



Рис. 8. О1*s*-спектр образца О-*g*-C₃N₄/TiO₂-1.5h.⁸

всех допированных кислородом образцов (рис. 9, кривые 2–4) наблюдается батохромный сдвиг длинноволнового края полосы фундаментального поглощения до 600 нм. Красное смещение возрастает в ряду g-C₃N₄ \rightarrow O-g-C₃N₄/TiO₂-0.5h \rightarrow O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h \rightarrow O-g-C₃N₄. Предполагается [16, 31], что красное смещение длины волны края поглощения указывает на то, что введение кислорода приводит к поглощению большего количества световой энергии, образованию большего количества фотогенерированных электронно-дырочных пар, которые способствуют улучшению фотоактивности катализаторов.

Энергии запрещённой зоны материалов оценивались по урав-



Рис. 9. УФ-видимые спектры диффузного отражения порошков, преобразованные функцией Кубелки–Мунка: $1 - g \cdot C_3 N_4$; $2 - O \cdot g \cdot C_3 N_4$; 3 -композита $O \cdot g \cdot C_3 N_4$ /TiO₂-1.5h; 4 -композита $O \cdot g \cdot C_3 N_4$ /TiO₂-0.5h; 5 -TiO₂ (анатаз).⁹

нению Кубелки-Мунка путём преобразования спектров в $(\alpha hv)^{1/2}$ в зависимости от hv (для g-C₃N₄ как полупроводника с непрямой запрещённой зоной значение *n* равно 1/2). Ширину запрещённой зоны (E_g) полученных образцов оценивали в точке пересечения с осью абсцисс касательной, построенной к длинноволновому краю полосы фундаментального поглощения. Оценка значений E_g синтезированных образцов (рис. 10) показала, что допирование кислородом приводит к сужению ширины запрещённой зоны синтезированных порошков (от 2,6 эВ для чистого g-C₃N₄ до 2,35 эВ, 2,3 эВ и 2,25 эВ для образцов O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h, O-g-C₃N₄/TiO₂-0.5h и O-g-C₃N₄ соответственно). Повышение поглощения света и сужение ширины запрещённой зоны нитрид-углеродных материалов при допировании кислородом хорошо согласуется с литературными данными и, как предполагается [31], обусловливает их более высокую фотокаталитическую активность.

4. ВЫВОДЫ

Таким образом, разработан одностадийный метод синтеза наноструктурированного композита $O-g-C_3N_4/TiO_2$, фоточувствительного в значительной части видимой области спектра. Полагаем, что синергизм создания большего числа центров адсорбции и ак-



Рис. 10. Оценка энергий запрещённой зоны E_g для образцов: 1 - g- C_3N_4 ; 2 - O-g- C_3N_4 ; 3 -композита O-g- C_3N_4 /TiO₂-1.5h; 4 -композита O-g- C_3N_4 /TiO₂-0.5h; 5 -TiO₂ (анатаз).¹⁰

тивных центров реакции вследствие допирования атомами кислорода и конструирования гетероперехода в синтезированном бинарном композите $O-g-C_3N_4/\text{Ti}O_2$ (фаза анатаза) должен способствовать улучшению поглощения света и разделению фотогенерированных зарядов, что обусловливает повышение фотокаталитической активности материала для более эффективного использования солнечной энергии.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

- F. Wei, Y. Liu, H. Zhao, X. Ren, J. Liu, T. Hasan, L. Chen, Y. Li, and B. Su, *Nanoscale*, 10, No. 9: 4515 (2018); https://DOI:10.1039/C7NR09660G.
- R. Zhong, Z. Zhang, S. Luo, Z. C. Zhang, L. Huang, and M. Gu, Catal. Sci. Technol., 9, No. 1: 75 (2019); https://doi.org/10.1039/C8CY00965A.
- J. Lei, B. Chen, W. Lv, L. Zhou, L. Wang, Y. Liu, and J. Zhang, *Dalton Trans.*, 48, No. 10: 3486 (2019); https://doi.org/10.1039/C8DT04496A.
- 4. X. Chen, J. Wei, R. Hou, Y. Liang, Z. Xie, Y. Zhu, X. Zhang, and H. Wang, *Appl. Catal.*, **188**: 342 (2016); https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.012.
- H. Li, X. Wu, S. Yin, K. Katsumata, and Y. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, 392: 531 (2017); https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.075.
- G. Li, X. Nie, J. Chen, Q. Jiang, T. An, P. K. Wong, H. Zhang, H. Zhao, and H. Yamashita, *Water Research*, 86: 17 (2015); https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.053.
- 7. J. Wen, J. Xie, X. Chen, and X. Li, *Appl. Surf. Sci.*, **391**: 72 (2017); https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.030.

- N. Andryushina, V. Shvalagin, G. Korzhak, G. Grodzyuk, S. Kuchmiy, and M. Skoryk, *Appl. Surf. Sci.*, 475: 348 (2019); https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.287.
- G. Ya. Grodzyuk, V. V. Shvalagin, N. S. Andryushina, Ya.V. Panasiuk,
 G. V. Korzhak, S. Ya. Kuchmy, and N. A. Skoryk, *Theor. Exp. Chem.*, 54,
 No. 2: 99 (2018); https://doi.org/10.1007/s11237-018-9552-z.
- 10. J. Li, B. Shen, and Z. Hong, *Chem. Commun.*, **48**, No. 98: 12017 (2012); https://doi.org/10.1039/c2cc35862j.
- 11. L. Ming, H. Yue, L. Xu, and F. Chen, J. Mater. Chem. A, 2, No. 45: 19145 (2014); https://doi.org/10.1039/C4TA04041D.
- 12. L. Q. Yang, J. F. Huang, L. Shi, L. Y. Cao, Q. Yu, Y. N. Jie, J. Fei, H. B. Ouyang, and J. H. Ye, *Appl. Catal. B*, 204: 335 (2017); https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.047.
- Z. F. Huang, J. Song, L. Pan, Z. Wang, X. Zhang, and J. J. Zou, Nano Energy, 12: 646 (2015); https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.01.043.
- 14. X. Qu, S. Hu, J. Bai, P. Li, G. Lu, and X. Kang, New J. Chem., 42, No. 7: 4998 (2018); https://doi.org/10.1039/C7NJ04760F.
- H. Wang, Y. Guan, S. Hu, Y. Pei, W. Ma, and Z. Fan, Nano, 14, No. 02: 1950023 (2019); https://doi.org/10.1142/S1793292019500231.
- C. Wang, H. Fan, X. Ren, J. Ma, J. Fang, and W. Wang, Chem. Sus. Chem., 11, No. 4: 700 (2018); https://doi.org/10.1002/cssc.201702278.
- S. Liu, D. Li, H. Sun, H. M. Ang, M. O. Tade, and S. Wang, J. Colloid Interface Sci., 48, No. 98: 176 (2016); https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.01.051.
- P. X. Qiu, C. M. Xu, H. Chen, J. Fang, W. Xin, L. Ruifeng, and Z. Xirui, *Appl. Catal. B*, 206: 319 (2017); https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.058.
- X. Liu, H. Ji, J. Wang, J. Xiao, H. Yuan, and D. Xiao, J. Colloid Interface Sci., 505: 919 (2017); https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.06.082.
- A. I. Kharlamov, M. E. Bondarenko, and N. V. Kirillova, Russ. J. Appl. Chem., 85, No. 2: 233 (2012); https://doi.org/10.1134/S1070427212020127.
- 21. A. I. Kharlamov, G. A. Kharlamova, and M. E. Bondarenko, *Russ. J. Appl. Chem.*, 86, No. 2: 167 (2013); https://doi.org/10.1134/S1070427213020079.
- 22. A. I. Kharlamov, M. E. Bondarenko, and G. A. Kharlamova, Russ. J. Appl. Chem., 87, No. 9: 1284 (2014); https://doi.org/10.1134/S107042721409016X.
- 23. A. I. Kharlamov, M. E. Bondarenko, and G. A. Kharlamova, *Diamond Relat. Mater.*, **61**: 46 (2016); https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.11.006.
- A. I. Kharlamov, M. E. Bondarenko, G. A. Kharlamova, and N. Gubareni, Diamond Relat. Mater., 66: 16 (2016); https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.03.012.
- 25. A. I. Kharlamov, M. E. Bondarenko, G. A. Kharlamova, and V. Fomenko, *J. Solid State Chem.*, 241: 115 (2016); https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.06.003.
- O. Kharlamov, M. Bondarenko, G. Kharlamova, P. Silenko, O. Khyzhun, and N. Gubareni, Nanostructured Materials for the Detection of CBRN. NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biolog. (Eds. J. Bonca and S. Kruchinin) (Dordrecht: Springer: 2018), Vol. 20: 245; https://doi.org/10.1007/978-94-024-1304-5_20
- M. Bondarenko, P. Silenko, N. Gubareni, O. Khyzhun, N. Ostapovskaya, and Yu. Solonin, *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, 9, No. 4: 393 (2018); https://doi.org/10.15407/hftp09.04.393.
- M. E. Bondarenko, P. M. Silenko, Yu. M. Solonin, N. I. Gubareni,
 O. Yu. Khyzhun, and N. Yu. Ostapovskaya, *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, 10,

282 М. Э. БОНДАРЕНКО, П. М. СИЛЕНКО, Ю. М. СОЛОНИН и др.

No. 4: 398 (2019); https://doi.org/10.15407/hftp10.04.398.

- O. O. Kelyp, I. S. Petrik, V. S. Vorobets, N. P. Smirnova, and G. Ya. Kolbasov, *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, 4, No. 1: 105 (2013); https://doi.org/10.15407/hftp04.01.105.
- P. Wang, X. Guo, L. Rao, C. Wang, Y. Guo, and L. Zhang, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 25, No. 20: 20206 (2018); https://doi.org/10.1007/s11356-018-2201-1.
- L. K. Putri, B.-J. Ng, C.-C. Er, W.-J. Ong, W. S. Chang, A. R. Mohamed, and S.-P. Chai, *Appl. Surf. Sci.*, 504: 144427 (2020); https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144427.
- F. Dong, Z. Zhao, T. Xiong, Z. Ni, W. Zhang, Y. Sun, and W. K. Ho, ACS *Appl. Mater Interfaces*, 5, No. 21: 11392 (2013); <u>https://doi.org/10.1021/am403653a</u>.

I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine, 3, Krzhyzhanovs'kyy Str.,

¹ Fig. 1. X-ray diffraction spectra of: 1—TiO₂ (anatase); 2—composite O-g-C₃N₄/TiO₂-0.5h; 3—composite O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h; 4—O-g-C₃N₄; 5—g-C₃N₄.

 2 Fig. 2. SEM microphotographs of the powders: TiO₂ (anatase) (a); O-g-C₃N₄ (b); O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h composite (a, z).

 3 Fig. 3. FTIR spectra of: $1-g\text{-}C_3N_4;$ 2—composite O-g-C_3N_4/TiO_2-0.5h; 3—composite O-g-C_3N_4/TiO_2-1.5h; 4—O-g-C_3N_4.

 4 Fig. 4. XPS survey spectrum for the sample O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h.

⁵ Fig. 5. Ti2p spectrum of the sample O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h.

⁶ Fig. 6. C1s spectrum of the sample $O-g-C_3N_4/TiO_2-1.5h$.

⁷ Fig. 7. N1s spectrum of the sample $O-g-C_3N_4/TiO_2-1.5h$.

⁸ Fig. 8. O1s spectrum of the sample $O-g-C_3N_4/TiO_2-1.5h$.

⁹ Fig. 9. UV-Vis diffuse reflectance spectra of the powders converted by the Kubelka-Munk function: 1-g-C₃N₄; 2-O-g-C₃N₄; 3-O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h composite; 4-O-g-C₃N₄/TiO₂-0.5h composite; 5-TiO₂ (anatase).
¹⁰ Fig. 10. Estimation of band gap energies, E_g, for the samples: 1-g-C₃N₄; 2-O-g-C₃N₄; 3-

¹⁰ Fig. 10. Estimation of band gap energies, E_g , for the samples: 1-g-C₃N₄; 2-O-g-C₃N₄; 3-O-g-C₃N₄/TiO₂-1.5h composite; 4-O-g-C₃N₄/TiO₂-0.5h composite; 5-TiO₂ (anatase).

UA-03142 Kyiv, Ukraine

© 2020 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 47.57.jd, 61.48.De, 68.37.Og, 68.43.-h, 68.65.-k, 81.05.ub, 82.65.+r

Comparative Study of Ni(II) and Cu(II) Adsorption by As-Prepared and Oxidized Multi-Walled N-Doped Carbon Nanotubes

Renata Balog¹, Viktoria Simon², Maryna Manilo³, Laszlo Vanyorek³, Zoltan Csoma¹, and Sandor Barany^{1,3,4}

¹Ferenc Rakoczi II. Transcarpathian Hungarian Institute, 6 Kossuth Square, UA-90200 Beregszász, Transcarpathia, Ukraine
²F. D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry, N.A.S. of Ukraine, 42 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine
³Institute of Chemistry, University of Miskolc, Miskolc-Egyetemvaros, 3515 Miskolc, Hungary
⁴MTA-ME Materials Science Research Group, Miskolc-Egyetemvaros, 3515 Miskolc, Hungary

The laws and mechanisms of adsorption of Ni(II) and Cu(II) ions by wellcharacterized as-prepared and oxidized N-doped multi-walled carbon nanotubes (N-CNTs) are described and discussed. The samples are synthesized by catalytic chemical vapour deposition method using n-butylamine as carbon source and Ni(NO₃)₂ + MgO as catalyst and purified by treatment with HCl. The surface functionalization is performed using oxidation with mixture of concentrated H_2SO_4 and HNO_3 . As shown, adsorption of Ni(II) and Cu(II) reaches equilibrium value within 20-30 min; adsorption results in a moderate decrease in the suspension pH for pristine N-CNTs (1.0-1.5)pH unit) and a considerable lowering the pH for oxidized sample (up to 2.5 pH unit); the adsorption isotherms are described by the Langmuir equation; the plateau amounts of adsorption (25-30 mg/g for Cu and 35-40 mg/g for Ni) are almost the same for both as-prepared and oxidized samples; at pH 8.0 and higher for Ni and pH 6.5 and higher for Cu ions, a sharp increase in adsorption is observed that is caused by the hydroxides' precipitation. The spectroscopic, adsorption, electrophoretic and pH measurements' data testify that below pH of hydroxide precipitation, the major mechanism of adsorption by as-prepared N-CNTs is the donoracceptor interaction between the free electron pair of N atoms incorporated into nanotubes' lattice and vacant d-orbital of the adsorbing Ni(II)

283

or Cu(II) ions. For the oxidized N-CNTs, ion-exchange processes with a release of H^+ may play minor role.

В роботі розглянуто закони та механізми адсорбції йонів Ni(II) та Cu(II) охарактеризованими вихідними та окисненими N-леґованими багатостінними вуглецевими нанорурками (N-CNT). Зразки синтезували методою каталітичного хемічного осадження пари *п*-бутиламіну як джерела Карбону та Ni(NO₃)₂ + MgO як каталізатора з подальшою очисткою їх HCl. Функціоналізацію поверхні N-CNT проводили за допомогою окиснення сумішшю концентрованих H₂SO₄ та HNO₃. Було показано, що: адсорбція йонів Ni(II) та Cu(II) досягає рівноважного значення протягом 20-30 хв.; адсорбція приводить до помірного зменшення рН суспензії для вихідних (1,0–1,5 одиниці pH) та значного пониження pH (до 2,5 одиниць pH) для окиснених N-CNT-зразків; ізотерми адсорбції описуються Ленґмюровим рівнянням; положення плато адсорбції (25– 30 мг/г для Cu та 35-40 мг/г для Ni) майже однакове як для вихідних, так і для окиснених зразків; при р ${
m H} \ge 8,0$ для йонів Ni та р ${
m H} \ge 6,5$ для йонів Си спостерігається різке збільшення величини адсорбції за рахунок осадження гідроксидів. Дані спектроскопічних, адсорбційних, електрофоретичних і рН-мірянь свідчать про те, при рН, нижчих за значення, при якому відбувається осадження гідроксидів, основним механізмом адсорбції вихідними N-CNT є донорно-акцепторна взаємодія між вільною парою електронів атомів Нітроґену, розміщених на ґратниці нанорурок, та вакантною d-орбіталлю йонів Ni(II) або Cu(II) відповідно. Для окиснених N-CNT процеси йонообміну з вивільненням Н⁺ відіграють незначну роль.

В работе рассмотрены законы и механизмы адсорбции ионов Ni(II) и Cu(II) охарактеризованными исходными и окислёнными легированными азотом многослойными углеродными нанотрубками (N-CNT). Образцы синтезировали методом каталитического химического осаждения паров N-бутиламина (источник углерода) и Ni(NO₃)₂ + MgO (катализатор) с последующей их очисткой HCl. Функционализация поверхности N-CNT проводилась с помощью окисления смесью концентрированных H₂SO₄ и HNO₃. Было показано, что: адсорбция ионов Ni(II) и Cu(II) достигает равновесного значения в течение 20-30 мин; адсорбция приводит к умеренному уменьшению рН суспензии на исходных (1,0–1,5 единицы pH) и значительному снижению pH (до 2,5 единиц pH) для окислённых N-CNT-образцов; изотермы адсорбции описываются уравнением Ленгмюра; положение плато адсорбции (25-30 мг/г для Си и 35-40 мг/г для Ni) почти одинаково как для исходных, так и для окислённых образцов; при pH ≥ 8,0 для ионов Ni и pH ≥ 6,5 для ионов Си наблюдается резкое увеличение величины адсорбции за счёт осаждения гидроксидов. Данные спектроскопических, адсорбционных, электрофоретических и рН-измерений показывают, что при рН ниже значения, при котором происходит осаждение гидроксидов, основным адсорбции исходными N-CNT механизмом является донорноакцепторное взаимодействие между свободной парой электронов атомов азота, размещённых на решётке нанотрубок, и вакантной d-орбиталью

ионов Ni(II) или Cu(II) соответственно. Для окислённых N-CNT процессы ионообмена с высвобождением Н⁺ играют незначительную роль.

Key words: N-doped multi-walled carbon nanotubes, Ni(II) and Cu(II) ions, adsorption, kinetics.

Ключові слова: N-леґовані багатошарові вуглецеві нанорурки, йони Ni(II) та Cu(II), адсорбція, кінетика.

Ключевые слова: N-легированные многослойные углеродные нанотрубки, ионы Ni(II) и Cu(II), адсорбция, кинетика.

(Received 4 December, 2019; in final version, 31 January, 2020)

1. INTRODUCTION

Among variety of practical applications of carbon nanotubes (CNTs), an increasing important segment is related to their use as sorbents for toxic substances, heavy metal ions, and organic compounds [1]. For example, CNTs are intensely studied as sorbents for water purification from individual nickel and lead [2], copper and cobalt [3], chromium [4] ions, and other individual or mixed ions of different metals [5].

Nickel (II) is a hazardous heavy metal ion, which is increasingly accumulated in potable, ground and wastewaters. Copper is an essential nutrient, for which the World Health Organization (WHO, 1998) recommends a daily intake of 30 μ g/kg body weight. Drinking water standards have been established to prevent adverse health effects resulting from ingestion of too much copper. WHO (1998) recommends a limit of 2 mg/dm³ Cu to prevent adverse health effects from copper exposure. There are numerous studies devoted to extraction of these ions by single-walled (SWCNTs) or multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), both pristine and oxidized by different agents. The kinetics of adsorption, shape of adsorption isotherms, impact of pH and degree of CNT surface functionalization has been elucidated. A short review of the recent results obtained is summarized below.

Authors [6, 7] have shown that the adsorption of Ni(II) onto oxidized CNTs is strongly dependent on pH and nanotubes concentration and, to a lesser extent, ionic strength. The adsorption data well fit the Langmuir model, and the adsorbed Ni(II) can be easily desorbed at pH < 2.0. It was speculated that ion exchange might be the predominant mechanism of Ni(II) adsorption on oxidized CNTs. Adsorption of Ni(II) on oxidized CNTs was increased from zero to 99% at pH 2.0–9.0 and then maintained the high level with increasing pH. The adsorption achieved equilibrium within 2 h [7]. The mechanism of adsorption was attributed to surface complexation and ion exchange. It was also shown that the adsorption capacity for nickel ions from aqueous solutions increased significantly onto the surface of the oxidized CNTs compared to that on the asproduced CNTs, and the maximum adsorption by these adsorbents was determined as 18.08 and 49.26 mg/g, respectively [8]. The number of functional groups, total acidic sites and negatively charged carbons on CNTs surface were greatly increased after oxidation by NaOCl, which resulted in sorption of more Ni ions [9]. Typically, 60-95% of Ni(II) can be extracted from aqueous solution by MWCNTs depending on the initial solution concentrations [10]. As suggested by the distribution coefficient values, increased initial Ni(II) solution concentrations resulted in lower adsorption, while the total amount of ions removed from the equilibrating solutions increased.

Higher adsorption was observed at pH > 6.0, and the sorption process reached equilibrium at 60 min. The sorption mechanisms are complicated and appear attributable to electrostatic forces and chemical interactions between the nickel ions and the surface functional groups of the CNTs [10].

Carbon nanotubes were shown to possess good adsorption properties and high capacity $(3.5 \text{ mg/g} \text{ at initial concentration of } \text{Cu}^{2+}$ ions of 20 mg/dm³) in respect to Cu(II) ions. The affinity of this ion to the CNT surface and the adsorbed amounts were found to be higher compared to other heavy metal ions such as Co, Zn, Pb, Mn. The adsorption data were well described by the Freundlich isotherm [11].

The adsorption capacity of oxidized N-doped bamboo like MWCNTs in respect to Cu(II) ions reached 15 mg/g [12]. Authors [13, 14] have shown that the interaction of Cu(II) ions deposited on the N-CNT surface by thermal decomposition of copper acetate is realized via their strong coordination by pyridine nitrogen atoms at the edge of the graphene sheets of the adsorbent reviewed the laws and mechanisms of sorption of divalent metal ions (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+}) from aqueous solution by various kinds of raw and surface oxidized carbon nanotubes. The sorption mechanisms appear mainly attributable to chemical interactions between the metal ions and the surface functional groups of the CNTs. The sorption capacities of CNTs remarkably increased after oxidized by NaOCl, HNO₃ and $KMnO_4$ solutions and reached, for example, 6.9 Ni mg/g and 47.8 Ni mg/g onto CNTs oxidized by HNO_3 or NaOCl, respectively. Similar results were obtained by authors [15], who have shown that MWCNTs can be successfully used for the removal of heavy metals from aqueous solution. A competition among the metal ions for binding was revealed on the MWCNTs surface with affinity in the

order: Cu(II) > Zn(II) > Pb(II) > Cd (II). Authors [16] have analysed in detail the impact of CNTs properties (adsorption sites, pore volume, BET surface area, surface total acidity) and solution properties (ionic strength, effect of pH) on the adsorption of heavy metal ions by carbon nanotubes. The contribution of physical adsorption, electrostatic attraction, precipitation and chemical interaction between the metal ions and the surface functional groups of CNTs was discussed.

Gao *et al.* [17] measured the adsorption isotherms of Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Cd(II) onto carbon nanotubes oxidized by concentrated HNO₃ in single, binary, ternary and quaternary systems, and have shown that isotherms reveal the effect of competition for adsorption sites seen as a decrease in the amount adsorbed. The uptakes at the equilibrium concentration of 0-0.04 mmole/dm³ in single system and 0-0.15 mmole/dm³ in binary system are in the order $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ while for the ternary and quaternary, the order is $Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$.

Summarizing the literature review, we can say that the major factors affecting the adsorption of Ni(II) and Cu(II) by carbon nanotubes and the mechanisms of the process are at large clarified. At the same time, surprisingly, there is a lack of information about the laws and mechanisms of adsorption of these ions by N-doped carbon nanotubes, *i.e.* adsorbents containing surface N atoms in different state, potentially capable to form complexes with Ni(II) and Cu(II) ions. We tried to fill in, at least in part, this gap.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

2.1.1. Synthesis and Functionalization of N-Doped Carbon Nanotubes

The N-doped carbon nanotubes (N-CNTs) were synthesized by catalytic Chemical Vapour Deposition method using n-butylamine (VWR) as carbon source and Ni(NO₃)₂·6H₂O (Sigma Aldrich) plus magnesium oxide, MgO (Merck) as catalyst materials, as described in the paper [12]. The product was purified from the catalyst by treatment with concentrated hydrochloride acid (VWR). The surface functionalization of N-CNTs was performed using oxidation with mixture of concentrated sulphuric acid and nitric acid (V/V = 3:1) at 80°C overnight using continuous stirring. After the acidic treatment, the N-CNTs were filtered and washed with distilled water until pH 5.0–6.0 was reached, then dried at 120°C. The mixture of H₂SO₄ and HNO₃ turned out to be very efficient for oxidation of carbon nanotubes, as it was shown in our previous work [18].

2.1.2. Characterization of N-Doped Carbon Nanotubes

The image of the N-CNTs obtained by High Resolution Transmission Electron microscopy—HRTEM (FeiTechnai G2, 200 kV) was shown in Fig. 1. Figure 1, *a* shows that non-oxidized N-CNTs represent uneven fibres with length of $2-3 \mu m$, and diameter between 7 nm and 22 nm, with a mean value of 12.4 nm. As a result of oxidative treatment, the N-CNTs fibres were broken into shorter fibres, with about 200-800 nm sections in length (Fig. 1, *b*). This can be attributed to the fact that the N-doped bamboo-like carbon nanotubes are easily ruptured, because their mechanical strength is lower compared to their non-doped counterparts.

The extraordinary structure of these nanotubes is demonstrated on their schematic illustration (Fig. 1, c). A number of graphene edges are seen on the wall of N-CNTs, containing sp^3 carbon atoms and nitrogen atoms, which easily react with oxidants (Fig. 1, d). In this sense, the N-CNTs can be oxidized to higher extent than the non-doped, conventional MWCNTs or SWCNTs. The fibre edges can serve as high energy adsorption sites on the wall of bamboo-like nanotubes, which are easily accessible for different ions or molecules and can form relatively strong bounds with the adsorbent surface (due to ion exchange adsorption, surface complexes or $\pi-\pi$ interactions).



Fig. 1. HRTEM image of the non-oxidized (a) and oxidized (b) N-CNTs; schematic illustration of the bamboo-like structure (c); the graphene edges on the CNTs wall (d).

X-Ray Photoelectron Spectroscopy—XPS (SPECS instrument with PHOIBOS 150 MCD 19 detector) and Fourier-transform infrared spectroscopy—FTIR (A VERTEX 70 FTIR spectrometer, Bruker, Germany) measurements were applied to identify the binding types and the nature of surface functional groups.

Figure 2 shows the XPS spectra of the non-oxidized and oxidized N-CNTs characterizing the binding energy of the C-N and C-O bounds. The peak at 398.6 eV binding energy can be attributed to the pyridine type nitrogen atoms (Fig. 2, *a*), the next peak at 401.1 eV originates from the graphitic nitrogen incorporation. A peak of the oxidized nitrogen (pyridine N⁺-O⁻ species) can be also observed on the spectrum at the binding energy of 404.7 eV. The N-doped CNTs are easily oxidized at crystal distortions in the graphitic structure. During the acidic treatment oxygen containing functional groups are developed, which are located at the C1s band (Fig. 2, *b*). The appearance of -C=C- and -C-C- bounds is reflected by a highly intensive peak at 284.6 eV, and the C=O peak was identified at



Fig. 2. XPS spectra with deconvoluted N1s band of the non-oxidized (a) and oxidized (d) N-CNTs and C1s band of the non-oxidized (b) and oxidized (e) N-CNTs. FTIR spectrum of the non-oxidized (c) and oxidized (f) N-CNTs.

287.5 eV (Fig. 2, *b*). The peak of the carboxyl groups is shown at the binding energy of 291.2 eV. These oxygen-containing functional groups are visible on the FTIR spectra (Figs. 2, *c*, *f*): stretching vibration of the C–O bond at 1205 cm⁻¹, carbonyl bond at 1628.7 cm⁻¹, carboxyl groups at 1713.7 cm⁻¹ and hydroxyl groups at 3440.7 cm⁻¹ (Fig. 2, *c*). The latter bond is originated from the alcoholic or phenolic hydroxyl groups and from the –COOH groups. Adsorbed water can contribute to the appearance of this absorption bond as well. The vibration mode of N-CNT structure ($v_{C=C}$) was also found in the FTIR spectrum at 1565.4 cm⁻¹ wave number.

ZetaSizer Nano ZS instrument (Malvern, United Kingdom) was used for determination of the electrophoretic mobility of N-CNTs in aqueous media (0.01% wt., here-and-after %) at room temperature (T = 298 K) in the range of external electric field gradients of 6–15 V/cm. The electrophoretic mobility was transformed into ζ -potential using the classical Smoluchowski equation approach with the software of the instrument. The presented values of the ζ -potential were obtained by averaging three to six measurement results; the measurements error was about 3–5%.

Figure 3 shows the pH-dependence of N-CNTs electrokinetic potential in aqueous suspension. For the pristine N-CNT samples, the isoelectric point (IEP) is observed near pH 7.2, which is higher than the IEP values reported for regular (no N atoms in the lattice) N-CNTs: pH 4.0 [19] or pH 6.0 [20]. This means that at lower pH, the surface is charged positively. The positive charge of the surface in acidic media (pH 3-7) is due to the presence of small amounts of



Fig. 3. Dependence of the ζ -potential of the pristine (squares) and oxidized (triangles) N-CNTs on the system pH. Concentration of N-CNTs was 0.01%.

oxidized species in the original N-CNTs (see spectra in Fig. 2) as well as to the presence of pyridine type N atoms in the lattice capable to acquire positive charge due to proton transfer. The shift of the IEP to higher values probably reflects the contribution of protonated N-atoms into the CNTs surface charge. After the acid treatment, the IEP is not reached, and the surface charge remains negative in the whole pH interval studied (pH 3–12). This is due to the dissociation of oxidized negative species of various natures on the N-CNTs surface. An increase in the number of oxidized specimen and a decrease in the number of low-oxidized groups formed on the surface overcompensate the contribution of the positive surface charge.

2.2. Methods: Adsorption Measurements

Ni(II) and Cu(II) ions were adsorbed by the carbon nanotubes (typical adsorbent concentration of 0.1%) at room temperature in a pH range of 2.0–12.0 under mechanical shaking the reaction mixtures for designated period of time. The kinetic dependencies were measured during 36 h. The concentration of nickel and copper ions before and after adsorption was determined in acetylene-air flame with an Agilent 240AA atomic absorption spectrophotometer (Agilent Technologies, US) operating at a wavelength of 429.0 nm and an optical gap width of 0.5 nm. The chosen conditions enable to determine the concentration of Ni(II) ions in the range of 1–100 $\mu g/dm^3$. The adsorbed amount was calculated from the material balance of ions in solution prior and after adsorption.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Kinetics of Adsorption

Figure 4 demonstrates the time dependencies of adsorption of Ni(II) and Cu(II) ions by pristine and oxidized N-CNTs at pH 5.5. The kinetics of adsorption of heavy-metal ions by carbon-containing sorbents is a rather complex process. Most works consider a twostep adsorption kinetics, *i.e.*, an initial rapid uptake and a much slower second stage of adsorption, which may last for several days and even weeks [21–24]. Some authors reported an optimal contact duration of several minutes [24], while others believe that the optimal time required to establish equilibrium is several hundred hours [21, 23]. Generally, most authors suppose the optimal contact time to be 1–5 h [21, 22].

Three regions can be distinguished on the kinetic dependences of



Fig. 4. Time dependences of Ni(II) (filled symbol) and Cu(II) (empty symbol) adsorption by the as-prepared (squares) and oxidized (diamonds) N-doped CNTs at pH 5.5.

adsorption of Ni(II) and Cu(II) in our experiments. At N-CNTssolution contact duration $t \leq 10$ min (region I), the specific adsorption drastically increases with time; in a contact-time range of 10– 100 min (region II), the adsorption equilibrium is established; at t > 100 min, Ni(II) ions are in a small amount (up to 10%) desorbed from the nanotubes surface and saturation in the adsorption was observed (region III). A further increase in the contact time up to 5 days gave an insufficient change (2–3%) in the adsorbed amount. Similar results were obtained while adsorbing Cr (III) ions on the CNTs surface [25]. Contact time $t_{eq} = 60$ min was chosen to measure the equilibrium adsorption isotherms. The data in Fig. 5 show that this time is enough to establish adsorption equilibrium.

3.2. Effect of pH

To estimate the role of ion-exchange processes in the mechanism of adsorption of Ni(II) and Cu(II) ions by N-CNTs, it is useful to inspect the changes in the suspension pH as a result of adsorption of ions. Inspecting the effect of pH on the adsorption of Ni(II) and Cu(II) ions by carbon nanotubes, quite different effects should be considered as follow.

(i) Ni(II)and Cu(II) ions in aqueous solutions are hydrated by six water molecules, they possess moderate resistance to hydrolysis. Nickel ions predominantly exist in the form of species with charge



Fig. 5. pH-dependence of the nickel (a) and copper (b) ions' adsorption by as-prepared (squares) and oxidized (triangles) N-CNTs.

2+ in dilute solutions and hydrolysis products of Ni(OH)⁺ (the equilibrium constant of formation was determined as -19.8 [26] were found at concentration of salts higher than $5 \cdot 10^{-2}$ M of Ni(II) [27]. The type of specimen of copper ions also depended of their concentration and pH value of solution, i.e., at low concentrations, the dominant species is the copper ion, Cu²⁺ (up to pH 7.5), copper hydroxide, $Cu(OH)_2$ (up to pH 12.3) and $Cu(OH)_3^-$ (pH 12.3). At higher copper concentrations, solid Cu(OH)₂ is formed and precipitates out of solution at copper concentrations above the solubility product of copper hydroxide at 1.10^{-8} M. It is important to note that the domain of stability of solid Cu(OH)₂ is expanding to lower and higher pH values with increasing copper concentration. A small but significant amount of an important Cu(II) complex $Cu(OH)^+$ is formed at low pH (3-7) [25]. Obviously, hydrolysis of nickel and copper salt with a release of H^+ ions results in a change of the surface charge of N-CNTs (see above) and possibly the adsorption of Ni(II) or Cu(II) ions.

(ii) Increasing the system pH gives a rise to the negative surface charge density of N-CNTs and to the adsorption of the positively charged nickel or copper ions *via* electrostatic mechanism.

(iii) at pH 6.5 or pH 7.8–8.0, the process of precipitation of $Cu(OH)_2$ or Ni(OH)₂, respectively, starts [26] that leads to pseudoadsorption of the metal ion on the nanotubes surface.

The dependences of Ni(II) and Cu(II) adsorption on the adjusted pH values by N-CNTs are shown in Fig. 5. In acidic media (from pH 2.0 to pH 4.0), a marked rise in adsorption with an increase in pH was observed; then in the interval of pH 4.0-8.0 for Ni(II) or pH

4.0-6.5 for Cu(II), a roughly constant value of adsorption was measured. After that, a sharp elevation in the Ni(II) and Cu(II) adsorption took place due to precipitation of nickel and copper hydroxide on the surface. The adsorbed amount of both ions by oxidized samples is higher compared to that by as-prepared nanotubes in the almost whole pH interval studied. This is explained by additional contribution of the ion exchange to the mechanism of adsorption in the first system (see below).

Figure 6 demonstrates the adsorption isotherms of the Ni(II) and Cu(II) ions onto as-prepared and oxidized N-CNTs measured at 'natural', i.e., non-adjusted pH. In addition, the changes in the equilibrium pH of suspensions because of adsorption of heavy metal ions are depicted in Fig. 6. It is seen that the shape of adsorption isotherms is similar: a stepwise rise in adsorption with increasing the equilibrium concentration of the nickel or copper ions, with a tendency to reach a plateau value of the adsorbed amount (Langmuir type isotherm); the maximum adsorbed amount slightly increases while moving from as-prepared (28 mg/g for Cu and 35 mg/g for Ni) to oxidized (36 mg/g for Cu and 40 mg/g for Ni) samples; adsorption of these ions gives a moderate lowering in the solution pH for pristine N-CNTs (up to 1.0-1.5 pH unit) and a marked drop for oxidized sample (about 2.5 pH unit) as a result of ion exchange of surface H^+ ions for adsorbing nickel or copper ions. Note that the plateau-adsorbed values by pristine and oxidized samples do not differ substantially.



Fig. 6. Adsorption isotherms of the Ni(II) (a) and Cu(II) (b) ions by the asprepared (squares) and oxidized (triangles) N-CNTs at 'natural' pH of the suspension (pH 5.0-6.0). In addition, the changes in the equilibrium pH of a 0.1% suspension because of ions' adsorption are also shown.

Quite different changes in the equilibrium pH of N-CNT suspensions having various adjusted pH values and different adsorbed amounts of Ni(II) and Cu(II) ions were found. Addition of N-CNTs to the salt solutions in acidic media with adjusted pH (in the range of approximately pH 2-5 for as-prepared and pH 2-4 for oxidized samples) results in a measurable increase of the suspension equilibrium pH. For example, adsorption of Ni(II) in amount of 7.14 mg/g or 17.8 mg/g resulted in the rise of the adjusted/initial pH from 2.83 to 3.48 or 5.23 to 6.18 in the 0.1% N-CNT suspension, respectively (see Table 1). Similar rise of pH (up to 1.5-2.0 pH units) was observed in the oxidized N-CNT suspensions in acidic media in the event of either Ni(II) or Cu(II) adsorption. We attribute this rise in pH to the transfer of H⁺ ions from the solution to pyridine N-atoms on the N-CNTs surface, *i.e.*, we can hardly imagine the substitution of surface hydrogen ions by adsorbing copper ions in the presence of excess H^+ ions (low pH) in the system. At higher pH values, this effect is overcompensated by the ion exchange of Cu(II) with surface H^+ ions that gives a moderate drop in pH for pristine N-CNTs and a much bigger decrease of pH (up to 2.5 pH units) for the oxidized samples (Table). In alkali media, an additional release of H^+ ions occurs because of hydrolysis and precipitation of Ni(II) or Cu(II) ions in the form of hydroxides.

Obviously, different mechanisms are governing the adsorption of Ni(II) and Cu(II) ions by N-CNTs. A release of H^+ ions from the oxidized N-CNTs testifies the essential role of the ion exchange in binding the nickel or copper ions for this adsorbent; this mechanism

Adsorption of Ni(II)						Adsorption of Cu(II)					
Pristine N-CNTs			Oxidized N-CNTs			Pristine N-CNTs			Oxidized N-CNTs		
$\mathrm{pH}_{\mathrm{adj.}}$	$\mathrm{pH}_{\mathrm{eq.}}$	a, mg/g	$\mathrm{pH}_{\mathrm{adj.}}$	$\mathrm{pH}_{\mathrm{eq.}}$	a, mg/g	$\mathrm{pH}_{\mathrm{adj.}}$	$\mathrm{pH}_{\mathrm{eq.}}$	a, mg/g	$\mathrm{pH}_{\mathrm{adj.}}$	$\mathrm{pH}_{\mathrm{eq.}}$	a, mg/g
2.83	3.48	7.14	2.84	3.18	9.5	2.02	2.08	6.13	2.03	2.09	12.1
4.20	5.43	14.5	4.11	4.93	18.0	2.93	3.18	9.71	2.43	2.99	22.4
5.23	6.18	17.8	5.36	5.23	18.1	4.20	5.64	25.4	4.84	3.72	32.5
6.58	6.50	17.7	6.38	5.26	18.4	5.76	5.73	33.3	5.95	3.96	31.5
8.32	7.04	18.3	8.25	5.60	20.2	6.71	5.86	34.7	6.58	5.00	54.6
8.77	7.64	20.2	8.77	6.58	27.7	8.96	6.62	59.9	8.86	6.45	60.9
11.3	9.70	28.8	11.2	7.74	28.2						

TABLE. Changes of the equilibrium pH (pH_{eq}) of 0.1% N-CNT suspensions containing 29–31 mg of the Ni(II) or Cu(II) ions per 1 g carbon nanotubes at various initial/adjusted pH (pH_{adj}) of the system (selected data).

is supported by the FTIR data (Fig. 4). To estimate the contribution of this factor, we have compared the adsorbed amounts with changes of the solution pH, *i.e.*, the concentration of the substituted H^+ ions by copper or nickel ions from the surface. For example, adsorption of 31.5 mg/g or $4.9 \cdot 10^{-4}$ mole/g Cu(II) by oxidized N-CNTs resulted in a decrease of solution pH from 5.95 to 3.96, which corresponds to an appearance of roughly 10^{-4} M ions in the suspension of concentration 10 mg CNT/10 cm³ or 1.0 g CNT/dm³. This means that a part (approximately 20%) of Cu(II) ions is adsorbed *via* ion exchange with H^+ ions of the surface.

At the same time, the majority of copper ions are bound to the CNTs because of other type interactions, probably donor-acceptor interaction between the free electron pair of N-atoms of the surface and vacant *d*-orbital of the adsorbing ions. Similar calculations have shown that adsorption of 16.3 mg/g or $2.8 \cdot 10^{-4}$ mole/g Ni(II) by pristine N-CNTs, which decreased the solution pH from 8.32 to 7.04, resulted in appearance of $1.5 \cdot 10^{-7}$ mole H⁺ ions in a suspension with 10 mg N-CNTs or $1.5 \cdot 10^{-5}$ mole H⁺ ions per 1 g nanotubes. This comprises only 5% of the adsorbed amount of nickel ions. In the event of oxidized N-CNT adsorption of 18.4 mg/g of Ni(II), the drop in the system pH reached 1.12 pH unit, from 6.38 to 5.26 which corresponds to an increase in the H⁺ concentration from $4 \cdot 10^{-6}$ mole/dm³ to $2 \cdot 10^{-5}$ mole/dm³, which is less than 10% of the adsorbed amount of Ni(II) ($3.2 \cdot 10^{-4}$ mole/g).

4. CONCLUSIONS

We describe and discuss in this paper the laws and mechanisms of adsorption of Ni(II) and Cu(II) ions by well characterized pristine and oxidized N-doped multi-walled carbon nanotubes (N-CNTs).

As demonstrated, the N-CNTs can serve for extraction of Ni(II) and Cu(II) ions from aqueous solution. The specific adsorption values (28-35 mg/g for copper and 35-40 mg/g for nickel) and degree of extraction (10-99% from solutions of equilibrium concentration of 580-5.0 mg/dm³) of these ions are comparable with those for the non-oxidized and oxidized multiwalled carbon nanotubes described in the literature. The main laws of adsorption observed can be summarized as follow: (i) adsorption reaches equilibrium value within 60 min; (ii) the degree of extraction of ions sharply increases with a decrease in their concentration, (iii) adsorption of Cu(II) and Ni(II) by as-prepared N-CNTs results in a moderate decrease in the pH value of the suspension (up to 1.5 pH unit) and in a considerable lowering the pH for oxidized samples (up to 2.5 pH unit); (iv) the adsorption isotherms can be described by the Langmuir equation; (v) at pH \geq 6.5 for Cu(II) and pH \geq 8.0 for Ni(II) a sharp increase in adsorption took place. We consider that the laws described can be explained by accounting three types of binding of these ions to the N-CNTs surface: (i) ion-exchange between Cu(II) or Ni(II) ions and H⁺ of surface functional groups, and this effect is more pronounced for the oxidized N-CNTs sample but does not make decisive contribution into adsorption; (ii) donor-acceptor interaction between the vacant *d*-orbital of adsorbing transition metal ions and N-atoms of the nanotubes matrix, and this effect seems to be universal and playing major role in the binding of transition metal ions to both as-prepared and oxidized samples surface; (iii) precipitation of Cu(OH)₂ or Ni(OH)₂ onto carbon nanotubes surface at hydroxides precipitation pH values.

REFERENCES

- 1. X. Ren, C. Chen, M. Nagatsu, and X. Wang, *Chem. Eng. J.*, **170**, Nos. 2–3: 395 (2011); https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.045.
- Y.-H. Li, S. Wang, J. Wei, X. Zhang, C. Xu, Z. Luan, D. Wu, and B. Wei, *Chem. Phys. Lett.*, 357, Nos. 3-4: 263 (2002); <u>https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00502-X.</u>
- 3. K. Pyrzynska and M. Bystrzejewski, *Colloids Surf. A*, **362**: 102 (2010); https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.03.047.
- 4. M. V. Manilo, Z. Z. Choma, and S. Barany, *Colloid J.*, **79**, No. 2: 212 (2017); https://doi.org/10.1134/S1061933X17020053.
- Y.-H. Li, S. Wang, Z. Luan, J. Ding, C. Xu, and D. Wu, Carbon, 41: 1057 (2003); https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00440-2.
- 6. Ch. Chen and X. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, No. 26: 9144 (2006); https://doi.org/10.1021/ie060791z.
- Sh. Yang, J. Li, D. Shao, J. Hu, and X. Wang, J. Hazard. Mater., 166, No. 1: 109 (2009); https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.003.
- 8. M. Kandah and J.-L. Meunier, J. Hazad. Mater., 146, Nos. 1–2: 283 (2007); https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.019.
- 9. Ch. Lu and Ch. Liu, J. Chemical Technology and Biotechnology, 81, No. 12: 1932 (2006); https://doi.org/10.1002/jctb.1626.
- F. Giannakopoulou, C. Haidouti, D. Gasparatos, I. Massasand, and G. Tsiakatouras, *Desalination and Water Treatment*, 57, No. 25: 11623 (2016); https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1042069.
- A. Stafiej and K. Pyrzynska, Separation and Purification Technology, 58: 49 (2007); https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.07.008.
- L. Vanyorek, G. Muranszky, B. Fiser, E. Sikura, Zs. Hutkai, and B. Viskolcz, J. Disp. Sci. Techn., 40: 1 (2019); https://doi.org/10.1080/01932691.2019.1637757.
- D. A. Bulushev, A. L. Chuvilin, V. I. Sobolev, S. G. Stolyarova, Y. V. Shubin, I. P. Asanov, A. V. Ishchenko, G. Magnani, M. Riccò, A. V. Okotrub, and L. G. Bulusheva, J. Mat. Chem. A, 5: 10574 (2017); https://doi.org/10.1039/C7TA02282D.
- 14. G. P. Rao, Ch. Lu, and F. Su, Separ. Purfic. Techn., 58: 224 (2007); https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.12.006.

- M. A. Salam, Gh. Al-Zhrani, and S. A. Kosa, *Comptes Rendus Chimie*, 15, No. 5: 398 (2012); https://doi.org/10.1016/j.crci.2012.01.013.
- A. Gadhave and J. Waghmare, International J. Chemical Sci. Applications, 5, No. 2: 56 (2014).
- Zh. Gao, T. J. Bandosz, Z. Zhao, M. Hanand, and J. Qiu, J. Hazardous Materials, 167, Nos. 1-3: 357 (2009); https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.050.
- L. Vanyorek, R. Mészáros, and S. Bárány, Colloids and Surfaces A, 448: 140 (2014); https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.01.078.
- 19. S. Barany, N. Kartel', and R. Meszaros, *Colloid J.*, **76**: 509 (2014); https://doi.org/10.1134/S1061933X14050020.
- 20. S. Gomez, N. M. Rendtorff, E. F. Aglietta, Y. Sakka, and G. Suarez, *Applied Surface Sci.*, **379**: 264 (2016); https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.065.
- K. Csobán, M. Párkányi-Berka, P.Joó, and Ph. Behrab, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 141, No. 3: 347 (1998); https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00244-1.
- K. Csobán and P.Joó, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 151, Nos. 1-2: 97 (1999); https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00421-X.
- 23. J. Lakatos, S. D. Brown, and C. E. Snape, *Fuel*, **81**, No. 5: 691 (2002); https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00159-4.
- M. Ajmal, R. A. K. Rao, R. Ahmad, J. Ahmad, and L. A. K. Rao, J. Hazardous Materials, 87, Nos. 1-3: 127 (2001); https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00234-5.
- 25. M. V. Manilo, Z. Z. Choma, and S. Barany, *Colloid J.*, **79**, No. 2: 212 (2017); https://doi.org/10.1134/S1061933X17020053.
- 26. K. A. Burkov, L. S. Lilič, and L. G. Sillien, Acta Chem. Scandinavia, 19: 14 (1965); https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.19-0014.
- D. Novak-Adamic, B. Cosovic, H. Bilinski, and M. Branica, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, No. 7: 2371 (1973); https://doi.org/10.1016/0022-1902(73)80303-3.

298

© 2020 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 61.41.+e, 61.48.De, 62.23.Pq, 62.25.-g, 72.80.Tm, 73.61.Ph, 73.63.Fg

Structural Features of Polymer Nanocomposite LDPE–MWCNT in the Percolation Transition Region of Electrical Conductivity

M. A. Alieksandrov, A. I. Misiura, T. M. Pinchuk-Rugal, Yu. E. Grabovskii, A. P. Onanko, O. P. Dmytrenko, M. P. Kulish, E. L. Pavlenko, T. O. Busko, I. P. Pundyk, A. M. Gaponov, and A. I. Lesiuk

Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64, Volodymyrska Str., UA-01033 Kyiv, Ukraine

The behaviour of electrical conductivity, σ_{dc} , in nanocomposites LDPE-MWCNT, depending on the nanotubes' content, in the formation of the segregated filler morphology is considered. In this structure of nanocomposites, a low threshold value of percolation ($\phi_c = 0.00099$ vol. fract.) is obtained. As shown, only at low concentrations of nanotubes, there is a correlation in the changes of the crystallinity degree and the indicated physical-mechanical characteristics revealed by the methods of determining the crystallinity degree and the dynamic elastic modulus, shear modulus, and Poisson's coefficients from the ultrasonic propagation velocities (~1 MHz). The orientational structure of the macromolecules adsorbed on the surface of the nanotubes appears at higher concentrations of MWCNT, when the crystallinity degree of the polymer matrix drops. The change in the polymer parameters that affects both the tunnelling of electrons in the region of interphase layers and, therefore, the change in electrical conductivity can be achieved by modifying the polymer matrix with π conjugated materials, including dyes.

Розглянуто поведінку електропровідности σ_{dc} у нанокомпозитах ПЕНГ– БВНТ залежно від вмісту нанотрубок, при формуванні сеґреґованої морфології наповнювача. За такої структури нанокомпозитів одержано низьке значення порогу перколяції $\phi_c = 0,00099$ об. част. Методами визначення ступеня кристалічности, а також динамічних модулів пружности, зсуву, Пуассонового коефіцієнта за швидкостями поширення ультразвуку (~1 МГц) показано, що лише за малих концентрацій нанотрубок має місце кореляція в змінах ступеня кристалічности та вказаних фізико-механічних характеристик. За більших концентрацій БВНТ, коли ступінь кристалічности полімерної матриці спадає, вини-

299

300 M. A. ALIEKSANDROV, A. I. MISIURA, T. M. PINCHUK-RUGAL et al.

кає орієнтаційна структура макромолекул, адсорбованих на поверхні нанотрубок. Зміну параметрів полімеру, яка впливає на тунельний перехід електронів в області міжфазних шарів, а отже, й на зміну електропровідности, може бути досягнуто шляхом модифікування полімерної матриці π-спряженими матеріялами, в тому числі барвниками.

Рассмотрено поведение электропроводности σ_{dc} в нанокомпозитах ПЭНП-МУНТ в зависимости от содержания нанотрубок при формировании сегрегированной морфологии наполнителя. При такой структуре нанокомпозитов получено низкое значение порога перколяции $\phi_c = 0,00099$ об. долей. Методами определения степени кристалличности, а также динамических модулей упругости, сдвига, коэффициента Пуассона по скоростям распространения ультразвука (~1 МГц) показано, что только при малых концентрациях нанотрубок имеет место корреляция в изменениях степени кристалличности и указанных физико-механических характеристик. При больших концентрациях МУНТ, когда степень кристалличности полимерной матрицы спадает, возникает ориентационная структура макромолекул, адсорбированных на поверхности нанотрубок. Изменение параметров полимера, которое влияет на туннельный переход электронов в области межфазных слоёв, а значит, и на изменение электропроводности, может быть достигнуто путём модифицирования полимерной матрицы л-сопряжёнными материалами, в том числе красителями.

Key words: low-density polyethylene (LDPE), multi-walled carbon nanotubes (MWCNT), electrical conductivity, degree of crystallinity, dynamic modules, dyes.

Ключові слова: поліетилен низької густини (ПЕНГ), багатостінні вуглецеві нанотрубки (БВНТ), електропровідність, ступінь кристалічности, динамічні модулі, барвники.

Ключевые слова: полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), электропроводность, степень кристалличности, динамические модули, красители.

(Received 15 July, 2019)

1. INTRODUCTION

The use of polymers can be greatly expanded as a result of increasing their electrical conductivity, physical and mechanical properties [1, 2]. Today, such an increase is being realized at the expense of the growth of internal and external conductivity [3, 4]. The direction of creation of external conductivity due to the synthesis of polymeric composites of various natures is especially widespread [5– 8]. Polymer nanocomposites with carbon nanotube as fillers are especially important. Their application is due to the peculiarities of the structure, geometry and unique electrical, thermal conductive (transport), mechanical, optical, emission, sorption and other properties [9-16]. In the case of polymer nanocomposites filled with nanotubes, as a result of the high aspect ratio of $l/D \sim 1000$, it is possible to expect an extremely low percolation threshold value, which essentially separates these nanocomposites among others [17-23]. At the same time, due to the high values of the specific surface, the excipients considered are prone to aggregation with the formation of bundles as well as promote adsorption on their surface of polymer macromolecules. The deposited polymeric layers lead to a significant increase in the contact resistance between the adjacent nanotubes and, consequently, to the slow growth of electrical conductivity in the area of concentrations greater than the percolation threshold. The change in contact resistance can be achieved due to the influence on the structure of this layer, including due to the modification of the polymer matrix. The modification of the polymeric base by π -conjugated systems is interest. At the same time, the influence of the polymer matrix structure, its modification with various additives is insufficiently studied [24, 25].

The purpose of this work is to study the percolation behaviour of electrical conductivity in the LDPE-MWCNT system, influence the threshold of percolation of the segregated distribution of nanotubes, establish the role of the degree of crystallinity and orientation of the structure of macromolecules immobilized on the surface of the filler, in the concentration change of the and the dynamic elastic modulus, shear modulus, and Poisson's coefficient in the percolation region transition, as well as modification of the polymeric composite with the DBSQ squaraine dye.

2. EXPERIMENTAL

Composites of low-density polyethylene with multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) synthesized by the method of low-temperature catalytic conversion were obtained by hot compression method. To obtain the polyethylene nanocomposites with MWCNT (PE– MWCNT), high-pressure low-density polyethylene powder was thoroughly mixed with an appropriate number of MWCNT. Preparation temperature was 125-130°C. The obtained LDPE-MWCNT composites were designed as discs with a diameter of 30 mm. The concentrations of nanotubes in the polymer matrix were 0–0.030 vol. fract.

The conductivity was determined at a constant current due to a thermometer E6-13A at room temperature. The study of the structure of LDPE-MWCNT nanocomposites was performed using an x-ray diffractometer DRON-3M with monochromatic $Cu_{Kal,2}$ ($\lambda = 0.154178$ nm) radiation. For the investigation of mechanical prop-

erties of nanocomposites LDPE-MWCNT, an ultrasonic KERN-4 computerized velocity meter was used. The dynamic elastic Young's modulus was determined by the formula:

$$E' = \rho V_l^2, \tag{1}$$

where ρ is the sample density, V_l is the velocity of quasilongitudinal ultrasonic elastic waves. The dynamic shear modulus was obtained by the formula:

$$E' = \rho V_{tr}^2, \tag{2}$$

where V_{tr} is the velocity of quasi-transverse ultrasonic elastic waves. The Poisson's coefficient was calculated from the equation:

$$\nu' = \frac{1}{2} \frac{V_l^2}{V_{tr}^2} \,. \tag{3}$$

3. RESULTS AND DISCUSSION

The low value of the percolation threshold φ_c can be achieved in the case of the formation of a segregated nanocomposite structure at using the MWCNT in the carbon-based polymer of polyethylene. Such a structure involves the formation of a continuous lead cluster by placing the filler in the spaces between the blocks of the polymer matrix [18].

Figure 1 shows the distribution of nanotubes in polyethylene with the increasing of filler concentration.

It can be seen that at low concentrations (0.001 vol. fract.) nanotubes are localized on the boundaries of the blocks of the polymer matrix, but they do not form a continuous conductivity cluster. The MWCNT localization becomes more pronounced and the cluster arises at the 0.002 vol. fract. concentration. With the subsequent increasing of MWCNT from 0.005 to 0.030 vol. fract., the segregated distribution disappears, and there is the aggregation of nanotubes, which densely fill the polymer volume.

Figure 2 shows the scaling behaviour of electrical conductivity in LDPE–MWCNT nanocomposites.

The fitting of experimental data was carried out with the scaling equation:

$$\sigma = \sigma_0 \left(\varphi - \varphi_c \right)^t, \tag{4}$$

where σ_0 is the conductivity of the dispersed filler in the composite,

STRUCTURAL FEATURES OF POLYMER NANOCOMPOSITE LDPE-MWCNT 303



Fig. 1. Optical microscopy images of LDPE-MWCNT nanocomposites with 0.001 (a), 0.002 (b), 0.005 (c), 0.007 (d), 0.015 (e), 0.030 (f) vol. fract. MWCNT.

 ϕ —the content of filler in the volume fractions, ϕ_c —the percolation threshold, *t*—critical index.

The values of the parameters of Eq. (4) are given in Table. A very low value of the percolation threshold $\varphi_c = 0.00099$ vol. fract.



Fig. 2. Percolation curve of electrical conductivity of LDPE-MWCNT nanocomposites. (The insert shows the logarithmic dependence $\sigma \propto \phi - \phi_c$.)

TABLE. The value of scaling equation parameters of the electrical conductivity for LDPE-MWCNT nanocomposite.

Nanocomposite	σ_0 , Sm/cm	φ_c , vol. fract.	t
LDPE-MWCNT	23.9	0.00099	2.7

occurs as a result of the segregated structure of the nanotube distribution. The last agrees with the results of similar nanocomposites formation. At the same time, the critical index t = 2.7 remains close to the theoretical value obtained for the filler statistical distribution. The value $\sigma_0 = 23.9$ Sm/cm appears to be much less than the electrical conductivity for the separated MWCNT, $\sigma_{\rm NT} \approx 10^5$ Sm/cm. Thus, the fabrication of nanocomposites with segregated distribution of nanotubes is an effective method for improving electrical conductivity at a small value for the percolation threshold. However, the problem of obtaining high values of electrical conductivity due to the strong influence of contact resistance remains unresolved.

As seen, after percolation threshold, the segregated structure is not stored due to the transition of nanotubes in the volume of the polymer matrix. As can be assumed in this case, the nanotubes' deposited polymer layer, which prevents the existence of osmotic contact between the particles of filler. The resistance of the indicated layer is significant ($\cong 3 \mu m$), so, the increase in electrical conductivity, despite the increase in the content of nanotubes, is negligible [26]. Since, in this structural configuration, the electrical conductivity is mainly provided by tunnelling of electrons through the barrier created by the polymeric layer, it is important to modify these polymer layers in order to reduce the role of the considered potential barrier [27, 28]. Such a modification of the layer may be due to a change in its structure by the orientation of the placement of polymeric macrochains on nanotubes, which can be controlled by the functionalization of the filler [29]. In addition, it is possible to change the properties of the polymer matrix due to the introduction of different nature modifiers. Thus, the external modification is effective when the ion systems are applied to the polymer, which greatly affects the electrical conductivity of nanotube composites [30-36]. In the presence of modifiers in the polymer, a McLachlan model, which takes into account the conductivity of the polymer matrix [26, 28], is more suitable for describing the electrical conductivity. Perspective modifiers may appear to be conjugate systems with delocalized π -electrons, for example, dyes [37-45], graphene [46], fullerenes [47-50]. Thus, in the case of doping a PVA/PVP polymer mixture with a methylene blue dye, with increasing content of the modifier and temperature, the increase in conductivity at a constant current σ_{dc} is observed. Doping nanocomposite with 0.0092 vol. fract. of MWCNT, that is beyond the boundary of the percolation region $\phi \gg \phi_c$ with the squaraine DBSQ dye with concentrations of 0.0026 and 0.0156 vol. fract., leads to a slight drop in electrical conductivity of $\lg\sigma_{dc}$ from -3.47 Sm/cm for the unmodified composite to -4.25 and -4.47 Sm/cm for the indicated dye concentrations, respectively. It is evident that, with increasing content of dye, the drop in electrical conductivity decreases. One of the reasons of such decrease in electrical conductivity may be competition in the deterioration of the conductivity of a continuous cluster due to the disorientating effect of the dye and its increase as a result of improved tunnelling of the charges in the contact layer between adjacent nanotubes.

The parameters of scaling dependence change little with the doping of LDPE–MWCNT nanocomposite by DBSQ dye (0.156 vol. fract.).

When forming the corresponding structure of the polymer matrix in the contact layer, one can expect the effect of the modifier on the electrical conductivity of nanocomposites. The appearance of the characteristics of the polymer structure around the filler and the effect on it of modifiers must be accompanied by a change in the physical and mechanical properties, including the dynamic elastic modulus, shear modulus [51-60]. An important part of the restructuring of the structure in the presence of filler and modifier is the change in the crystalline degree.

Figure 3 shows the x-ray diffraction pattern for LDPE-MWCNT nanocomposite with different content of nanotubes.

As seen, the polyethylene crystalline structure remains un-



Fig. 3. X-ray diffraction patterns for LDPE-MWCNT nanocomposites with 0 (a), 0.002 (b), 0.01 (c), 0.03 (d) vol. fract. MWCNT ($\lambda_{CuK_{\alpha_{1,2}}}=0.154178$ nm).

changed during doping with nanotubes. At the same time, a significant change in the crystallinity degree is observed with the change in the nanotubes content. The behaviour of the crystallinity degree together with the concentration dependence of the dynamic Young's modulus E', shear modulus G', and the Poisson's coefficient are shown in Fig. 4.

It can be seen that, with the increasing of MWCNT concentration, the crystallinity degree changes not monotonously, which also occurs in other nanocomposites [61–63]. Two maxima of crystallinity degree were observed at lower concentrations. There is one of them at 0.002 vol. fract. MWCNT and second one, smaller in size, at 0.01 vol. fract. MWCNT. The crystallinity degree decreases with the increasing φ after the first maximum. The first maximum is due to the sufficient dispersion of nanotubes, which act as crystallization centres in polyethylene when interacting with polymer chains. With the nanotube formation harnesses during their aggre-


Fig. 4. Concentration dependence of the degree of crystallinity (a), dynamic elastic Young's modulus (b), dynamic shear modulus (c), and the Poisson's coefficient (d) for LDPE-MWCNT nanocomposites (frequency of 1 MHz for E' and 0.7 MHz for G').

gation, the mechanism of crystallization involves the appearance of polymer layers between adjacent nanotubes, in which the crystallization process is amplified.

The behaviour of Young's dynamic elastic modulus E' with increasing concentration of nanotubes is also nonmonotonic, but it only correlates with a change in the degree of crystallinity in the region of smaller concentrations. This shows that, for the higher content of MWCNT, when the degree of crystallinity drops, the orientation towards the structurization of macromolecules adsorbed on nanotubes plays an important role. The role of these structured layers increases with MWCNT concentration increasing. It is seen that, in the region of the crystallinity degree growth, the dynamic module E' sharply increases, and in the future, its increased value remains with the tendency of a slight increase due to the formation of the oriented structure in the considered layers. The specified structure

ture to a lesser extent correlates with the displacement module G'. As can be seen, with the fall of the degree of crystallinity, this module falls, but to a lesser extent than the crystallinity degree, indicating an important role in maintaining the increased value of G' in a wide concentration range. The role of these polymeric layers is especially noticeable when considering the concentration dependence of the Poisson coefficient v'. The higher content of MWCNT the more sharp value growth is observed.

Thus, the doping of polyethylene with nanotubes results not only in the change in the degree of crystallinity, which plays an important role in increasing E', G' modules, the Poisson's coefficient v' for the lower content of MWCNT. The orientation of the macromolecules' structurization in polymer layers between adjacent nanotubes at higher concentrations of nanotubes plays important role.

4. CONCLUSIONS

By forming a segregated structure of MWCNT in LDPE polymer matrix, a percolation curve with a low percolation threshold $\varphi_c = 0.00099$ vol. fract. were obtained. As the content of nanotubes increases, the segregated dispersion of the filler disappears and the distribution of MWCNT becomes more homogeneous. When modifying the nanocomposite of LDPE-MWCNT with DBSQ as a conjugate molecule in the region $\varphi > \varphi_c$, a slight drop in conductivity is observed.

The determination of the concentration dependences of the crystallinity degree and the dynamic elastic modulus, shear modulus, and Poisson's coefficient shows that the correlation between the degree of crystallinity and the mentioned mechanical characteristics takes place only for a small content of nanotubes. The higher MWCNT content, the degree of crystallinity drops, and the specified modules and the Poisson's coefficient retain their values due to the structural orientation of macromolecules adsorbed on the surface of nanotubes.

REFERENCES

- 1. B. I. Sazhin, *Electrical Properties of Polymers* (Leningrad: Khimiya: 1977) (in Russian).
- D. F. O'Regan, M. Akay, and B. Meenan, Composites Science and Technology, 59: 419 (1999); https://doi.org/10.1016/S0266-3538(98)00089-X.
- 3. F. Garnier, Uspekhi Fizicheskikh Nauk, 157, No. 3: 513 (1989) (in Russian).
- 4. A. R. Blythe and D. Bloor, *Electrical Properties of Polymers* (Moscow: Fizmatlit: 2008) (Russian translation).
- 5. Ye. P. Mamunya, Journal of Macromolecular Science. Part B, 38, Nos. 5-6:

615 (1999); DOI: 10.1080/00222349908248125.

- 6. Ye. Mamunya, M. Iurzhenko, E. Lebedev et al., *Electroactive Polymer* Materials (Kyiv: Alfa Reklama: 2013) (in Ukrainian).
- 7. G. V. Kozlov, Uspekhi Fizicheskikh Nauk, 185, No. 1: 35 (2015) (in Russian).
- 8. A. T. Ponomarenko, A. R. Tameev, and V. G. Shevchenko, *Uspekhi Khimii*, 87: 923 (2018).
- 9. A. V. Eletskii, Uspekhi Fizicheskikh Nauk, 167, No. 9: 945 (1997) (in Russian).
- 10. E. G. Rakov, Uspekhi Khimii, 70: 943 (2001).
- 11. A. V. Eletskii, Uspekhi Fizicheskikh Nauk, 172, No. 4: 401 (2002) (in Russian).
- 12. A. V. Eletskii, Uspekhi Fizicheskikh Nauk, 174, No. 11: 1191 (2004) (in Russian).
- 13. A. V. Eletskii, Uspekhi Fizicheskikh Nauk, 177, No. 3: 223 (2007) (in Russian).
- 14. A. V. Eletskii, Uspekhi Fizicheskikh Nauk, 179, No. 3: 225 (2009) (in Russian).
- 15. A. V. Eletskii, Uspekhi Fizicheskikh Nauk, 180, No. 9: 897 (2010) (in Russian).
- 16. A. V. Eletskii, Uspekhi Fizicheskikh Nauk, 185, No. 3: 225 (2015) (in Russian).
 17. P. J. Harris, International Materials Reviews, 49, Iss. 1: 31 (2004);
- 17. P. J. Harris, International Materials Reviews, 49, 188. 1: 31 (2004); DOI: 10.1179/095066004225010505.
- 18. M. O. Lisunova, Y. P. Mamunya, N. I. Lebovka, and A. V. Melezhyk, *European Polymer Journal*, 43, No. 3: 949 (2007); doi:10.1016/j.eurpolymj.2006.12.015.
- C. Min, X. Shen, Z. Shi, L. Chen, and Zh. Xu, *Polymer-Plastics Technol. Eng.*, 49, Iss. 12: 1172 (2010); https://doi.org/10.1080/03602559.2010.496405.
- Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, and C. Galiotis, *Prog. Polymer Science*, 35, Iss. 3: 357 (2010); https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.09.003.
- 21. E. R. Badamshina, M. P. Gafurova, and Ya. I. Estrin, *Uspekhi Khimii*, **79**: 1028 (2010) (in Russian).
- 22. G. Cavallaro, R. De Lisi, G. Lazzara, and S. Milioto, J. Therm. Anal. Calorimetry, 112: 383 (2013); https://doi.org/10.1007/s10973-012-2766-8.
- L. Bardash, G. Boiteux, R. Grykien, I. Giowacki, M. Pastorczak, J. Ulanski, and A. M. Fainleib, *Polymer Journal*, 40, No. 4: 230 (2018); DOI: 10.15407/polymerj.40.04.230.
- A. L. Svistunov, L. A. Komar, G. Heinrich et al., *Polymer Science*, 50, No. 5: 903 (2008) (in Russian).
- B. A. Komarov, E. A. Dzhavadyan, V. I. Irzhak et al., *Polymer Science*, 53, No. 6: 903 (2011) (in Russian).
- 26. D. S. McLachlan, *Physica A*, **157**, Iss. 1: 188 (1989); https://doi.org/10.1016/0378-4371(89)90299-9.
- D. S. McLachlan, C. Chiteme, W. D. Heiss, and J. Wu, *Physica B*, 338, Iss. 1-4: 261 (2003); https://doi.org/10.1016/j.physb.2003.08.003.
- D. S. McLachlan, C. Chiteme, W. D. Heiss, and J. Wu, *Physica B*, 338, Iss. 1–4: 256 (2003); https://doi.org/10.1016/j.physb.2003.08.002.
- D. S. McLachlan and G. Sauti, J. Nanomater., 3: 1 (2007); https://doi.org/10.1155/2007/30389.
- E. A. Lysenkov, Yu. V. Yakovlev, and V. V. Klepko, *Polymer Journal*, 35: 259 (2013) (in Ukrainian).
- E. A. Lysenkov and V. V. Klepko, Journal of Nano- and Electronic Physics, 5, No. 3: 03052 (2013) (in Ukrainian).
- Z. O. Haholkina, E. V. Lobko, Yu. V. Yakovlev et al., *Polymer Journal*, 37, No. 2: 157 (2015) (in Ukrainian).
- 33. E. A. Lysenkov, V. V. Klepko, and Yu. V. Yakovlev, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 7, No. 1: 01031 (2015) (in Ukrainian).
- 34. E. A. Lysenkov, V. V. Klepko, and Yu. V. Yakovlev, Surface Engineering

310 M. A. ALIEKSANDROV, A. I. MISIURA, T. M. PINCHUK-RUGAL et al.

and Applied Elastochemistry, 52: 62 (2016) (in Russian).

- 35. E. A. Lysenkov, Z. O. Haholkina, E. V. Lobko, M. H. Tkalich, and V. V. Klepko, Mater. Sci., 53, No. 1: 14 (2017); https://doi.org/10.1007/s11003-017-0037-3.
- E. V. Lobko, Z. O. Gagolkina, Yu. V. Yakovlev, E. A. Lysenkov, and 36. V. V. Klepko, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 15, No. 2: 345 (2017) (in Ukrainian); https://doi.org/10.15407/nnn.15.02.0345.
- S. Kivelson, Phys. Rev. B, 25, No. 5: 3798 (1982). 37.
- J. L. Brédas, R. R. Chance, and R. Silbey, Phys. Rev. B, 26, No. 10: 5843 (1982). 38.
- 39. P. Kuivalainen, H. Stubb, H. Isotalo, P. Yli-Lahti, and C. Holmström, Phys. Rev. B, 31, No. 12: 7900 (1985).
- 40. A. V. Tkachev, D. N. Kiselev, V. A. Tverskoi et al., Polymer Science, 36, No. 8: 1326 (1994) (in Russian).
- H. M. Zidan, A. Tawansi, and M. Abu-Elnader, Physica B, 339: 78 (2003). 41.
- 42. H. M. Zidan, J. Polymer Science, 41: 112 (2003).
- H. M. Zidan and M. Abu-Elnader, Physica B, 355: 308 (2005). 43.
- H. M. Zidan, A. El-Khodary, I. A. El-Sayed, and H. I. El-Bohy, J. Applied 44. Polymer Sci., 117: 1416 (2010); https://doi.org/10.1002/app.31939.
- H. M. Zidan, N. A. El-Ghamaz, A. M. Abdelghany, and A. L. Waly, Int. J. 45. Electrochem. Sci., 11: 9041 (2016); https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.03.057.
- 46. A. D. Kachkovsky, E. L. Pavlenko, E. V. Sheludko et al., Functional Materials, 26, No. 1: 1 (2017).
- 47. G. P. Karpacheva, Polymer Science, 42, No. 11: 1974 (2000) (in Russian).
- 48. M. G. Krakovyak, E. V. Anufrieva, T. D. Anan'eva et al., Polymer Science, 48, No. 6: 926 (2006) (in Russian).
- 49. E. R. Badamshina and M. P. Gafurova, Polymer Science, 49, No. 7: 1306 (2007) (in Russian).
- 50. E. R. Badamshina and M. P. Gafurova, Polymer Science, 5, No. 8: 1572 (2008) (in Russian).
- 51. K. Joseph, S. Thomas, and C. Pavithran, J. Reinforced Plast. Compos., 12: 139 (1993).
- 52. D. Blond, V. Barron, M. Ruether et al., Adv. Funct. Matter., 16: 1608 (2006).
- 53. C. S. Reddy and C. K. Das, Polymers & Polymer Composites, 14, No. 3: 281 (2006). 54. A. Mierczynska, M. Mayne-L'Hermite, G. Boiteux, and J. K. Jeszka,
- J. of Applied Polymer Sci., 105: 158 (2007); DOI 10.1002/app.26044. 55.
- C. N. Della and D. Shu, Solid State Phenomena, 146: 45 (2008).
- R. N. Brandalise, M. Zeni, J. D. N. Martins, M. M. C. Forte, Polymer Bulletin, 56. 62: 33 (2009); https://doi.org/10.1007/s00289-008-0989-4.
- 57. K. Sewda and S. N. Maiti, Polymer Bulletin, 70: 2657 (2013).
- M. Sabet and H. Soleimanti, IOP Conf. Series Matter. Eng., 64: 012001 (2014). 58.
- 59. A. I. Misiura, Y. P. Mamunya, V. L. Demchenko et al., Polymer Journal, 39, No. 3: 154 (2017) (in Ukrainian).
- 60. L. Li, L. Zhong, K. Zhang, J. Gao, and M. Xu, Materials, 11, No. 10: 1922 (2018); https://doi.org/10.3390/ma11101922.
- 61. E. R. Badamshina, Ya. I. Estrin, and A. A. Grischuk, Polymer Science, 54, No 4: 568 (2012) (in Russian).
- 62. T. M. Pinchuk-Rugal, O. S. Nychyporenko, O. P. Dmytrenko et al., Problems of Atomic Science and Technology, 5: 173 (2013).
- 63. O. S. Nychyporenko, O. P. Dmytrenko, T. M. Pinchuk-Rugal et al., Problems of Atomic Science and Technology, 2: 99 (2016).

© 2020 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 75.70.Rf, 75.75.Jn, 76.30.He, 81.05.Rm, 81.07.Bc, 81.07.Wx, 81.20.Fw

Surface Magnetic Properties and Magnetization Dynamics of Magnetite Nanoparticles Doped with Platinum Ions

M. M. Bataiev, Yu. M. Bataiev, O. M. Lavrynenko, and O. A. Kornienko

I.M.Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine, 3, Krzhyzhanovs'kyy Str., UA-03142 Kyiv, Ukraine

Magnetization dynamics and surface magnetic properties of the magnetite nanoparticles doped with platinum cations are studied on the microscopic level using EPR spectroscopy. The composite samples are formed on the steel surface contacted with Pt-containing water solutions under the rotation-corrosion dispergation conditions. Increase in Pt part in the structure of nanocomposites is accompanied by the corresponding shift of the EPR lines towards higher energies. Absorption EPR spectroscopy demonstrates specific spectroscopic characteristics for Pt-containing samples under controlled conditions. Spectroscopic parameters for the Pt samples obtained by high-quality processing and analysis provide appropriate mathematical model for the EPR spectroscopy results. Procedure of interpolation and fit for the EPR experimental data gives opportunity to develop a theoretical model for a set of samples. From EPR absorption spectra analysis for Pt-bearing samples, it is concluded that the Lorentz theoretical model is the most applicable for Pt data. The correlation between the concentration of Pt ions and the location of the corresponding EPR line in the spectrum is observed. An increase in Pt concentration in the particle structure leads to a corresponding shift of the EPR line towards higher energies. The change in magnitude intensity of the obtained spectra is described within the scope of the theory of Knight shift in ferromagnetics.

Динаміку магнетування та поверхневі магнетні властивості наночастинок магнетиту, леґованих катіонами Платини, вивчали на мікроскопічному рівні за допомогою ЕПР-спектроскопії. Композитні зразки формувалися на сталевій поверхні, що контактувала з водними розчинами, які містять Pt, в умовах обертально-корозійного дисперґування. Збільшення Pt у структурі нанокомпозитів супроводжується відповідним зсувом ліній ЕПР у бік вищих енергій. Абсорбційна ЕПР-спектроскопія демонструє специфічні спектроскопічні характеристики для Pt-вмісних зразків у контрольованих умовах. Спектроскопічні параметри для зразків Pt, одержані високоякісним обробленням та аналізою, дають від-

311

312 M. M. BATAIEV, Yu. M. BATAIEV, O. M. LAVRYNENKO, and O. A. KORNIENKO

повідний математичний модель для результатів спектроскопії ЕПР. Процедура інтерполяції та придатність для експериментальних даних ЕПР дає можливість скласти теоретичний модель для набору зразків. З аналізи спектрів поглинання ЕПР для зразків, що містять Pt, зроблено висновок, що теоретичний Лорентців модель є найзастосовнішим для даних Pt. Спостерігалася кореляція між концентрацією йонів Pt та розташуванням відповідної лінії ЕПР у спектрі. Збільшення концентрації Pt у структурі частинок приводить до відповідного зсуву лінії ЕПР у бік вищих енергій. Зміну інтенсивности величини одержаних спектрів було описано в рамках теорії Найтового зсуву в феромагнетиках.

Динамика намагниченности и поверхностные магнитные свойства наночастиц магнетита, легированных катионами платины, изучены на микроскопическом уровне с помощью ЭПР-спектроскопии. Образцы композита формировались на поверхности стали, контактирующей c Ptсодержащими водными растворами в условиях вращательнокоррозионного диспергирования. Увеличение доли Pt в структуре нанокомпозитов сопровождается соответствующим сдвигом линий ЭПР в сторону более высоких энергий. Абсорбционная ЭПР-спектроскопия демонстрирует специфические спектроскопические характеристики для Ptсодержащих образцов в контролируемых условиях. Спектроскопические параметры для образцов Pt, полученных высококачественной обработкой и анализом, обеспечивают соответствующую математическую модель для результатов спектроскопии ЭПР. Процедура интерполяции и подгонки к экспериментальным данным ЭПР даёт возможность составить теоретическую модель для набора образцов. Из анализа спектров поглощения ЭПР для образцов, содержащих Pt, сделан вывод, что теоретическая модель Лоренца является наиболее применимой для данных Pt. Обнаружена корреляция между концентрацией ионов Pt и расположением соответствующей линии ЭПР в спектре. Увеличение концентрации Pt в структуре частиц приводит к соответствующему сдвигу линии ЭПР в сторону более высоких энергий. Изменение величины интенсивности полученных спектров описано в рамках теории смещения Найта в ферромагнетиках.

Key words: magnetite nanoparticles doped with Pt, EPR spectroscopy, magnetization dynamics, surface magnetic properties.

Ключові слова: наночастинки магнетиту, леґовані Pt, спектроскопія ЕПР, динаміка намагнетованости, поверхневі магнетні властивості.

Ключевые слова: наночастицы магнетита, легированные Pt, ЭПРспектроскопия, динамика намагниченности, поверхностные магнитные свойства.

(Received 4 December, 2019; in final version, 12 December, 2019)

1. INTRODUCTION

Nowadays, the interest in the creation of new kind of composite na-

nomaterials is closely connected with their practical application for technical and biological aims. So, the superparamagnetic magnetite particles doped with precious metals, including platinum, may be used as an effective agent for diagnostic and anticancer therapy [1]. The formation of magnetite particles in the presence of noble metal cations results in the changes of magnetic characteristics of the samples, their morphology, physical and chemical properties as well [2].

Hence, complex of unique chemical and magnetic characteristics of nanomagnetite when precious metal cations are present in their crystal structure or on the particle surface gives the possibility to obtain new preparative line for biomedicine. One of the powerful methods for the investigation of the surface magnetic properties is EPR spectroscopy.

For example, EPR measurements of the nanocrystalline magnetite particles (the lattice parameter a = 0.8409 nm) synthesized by a chemical co-precipitation method, confirmed the superparamagnetic nature of the samples. Their saturation magnetization was 42 emu/g [3]. According to Ref. [4], it is possible to maximize catalytic activity of the Pt-bearing catalyst through the control not only of Pt size and shape but also of its interaction with magnetite nanoparticles [5]. Generally, the magnetic properties of particles are determined by many factors including: (1) the chemical composition of the samples; (2) type of their crystal lattice and the presence or absence of structural defects; (3) particle size, their homogeneity, shape and morphology; (4) the possible interaction of particles with their surrounding matrix and neighbouring particles. Hence, the control of several parameters such as size, shape, composition and structure of nanoparticles, strongly effects on the magnetic characteristics of disperse materials based on them [6].

The aim of the present work was to study magnetization dynamics and surface magnetic properties of the magnetite nanoparticles doped with platinum on the microscopic level with high resolution and sensitivity of EPR spectroscopy [7]. The emphasis was made on the Pt^0 -domain structures included into substrate Fe_3O_4 using the EPR spectroscopy study. The magnetic properties of Pt^0 domains under various conditions were detected by spectroscopy at room temperature. A number of mathematical models are used to prove the equations for magnetic characteristics and properties of the domain structures. Size, shape, the surrounding of domains as well as temperature may influence magnetic properties of the particles. The EPR spectroscopy study allows obtaining detailed information for changes in magnetic parameters of a certain domain or structure under controlled physical or chemical conditions during the experimental study.

The physical magnetic properties of the particles were determined

by a spectral line. The characteristics of the line that included intensity (I_{\max}) , position (H_c) , broadening (FWHM), area under the curve (A) and shape of the line allow making the conclusion about mathematical description for properties of the particular particle. Magnetic parameters of spectral line in the spectrum give the possibility to determine and identify certain particle or an object by EPR spectroscopy.

The controlled changes in parameters of the spectral lines provide additional information about characteristics of a certain atom, particle or domain. An additional information included concentration of atoms, number of spins, type of spins, existence and presence of ferromagnetic and paramagnetic properties, atomic number, atomic mass, and type of the ions, the presence of isotopes, existence of additional atoms or chemical complexes.

Controlled changes in the spectral parameters give the reason to make conclusion about composition and characteristics of material, number of lattice parameters, size of the particles, and dimensionality of the objects, magnetic properties of particles as well as matrix they included in. It implies complex procedure of EPR spectroscopy data processing due to complex mathematical model consideration that included differential equation description. It also included nonlinear mathematical procedures of description for complex spectra and EPR spectroscopy for hyperfine structures that imply additional terms in the mathematical description. The physical consideration terms requires additional tables to properly study and interpret obtained results.

2. EXPERIMENTAL/THEORETICAL DETAILS

2.1. Synthesis of Nanoparticles

Magnetite nanoparticles doped with platinum cations were formed on the iron-carbon alloy (Steel 3—St3) via the rotation-corrosion dispergation (RCD) route [8]. The phase formation process was performed under free entrance of air oxygen and carbon dioxide onto the electrode surface. Before every experiment, the surface of St3 was exposed to mechanical treatment and chemical activation procedure. The initial concentration of Pt^{4+} in the solution was chosen in the range from 0.5 to 5 mg·dm⁻³. The phase formation process was carried out up to 72 h until the system reached the stationary state. As-prepared magnetite powders doped with Pt were detected using: (1) x-ray diffraction method (XRD) to determine the phase composition and the primary particle size; (2) x-ray fluorescence spectroscopy (XRFS) to find corresponding metal ratios; (3) magnetometry to measure the magnetic properties of the samples such as saturation magnetization, remained magnetization, and coercitivity.

2.2. Methodology of the EPR Study

Received samples were measured by methodology of electron paramagnetic resonance (EPR). The study of magnetic dynamics and surface properties of the ferromagnetic Pt-bearing magnetite samples had been performed. Magnetic characteristics and magnetic structure were measured at the microscopic level under EPR conditions with high corpulence and high resolution. Magnetic structure of ferromagnetic was obtained by experimental EPR measurements of the Pt-bearing magnetite samples. The magnetic characteristics of d-⁷⁸Pt metal were studied at temperature 300 K.

2.3. EPR Equipment

The EPR experimental measurements were made using commercial Radiopan 2547 SE/X spectrometer equipped by TE resonant cavity. Liquid nitrogen cryostat unit for temperature dependence measurements and investigation in the range of 77–300 K is also imbedded into experimental EPR spectroscopy [9] apparatus. For EPR spectroscopic measurements, sealed glass tubes S16 were employed.

The results of the measurements demonstrate compliance with the theoretical model for the EPR spectra of nanomagnetite doped with Pt performed by the application of the radiospectrometer Radiopan 2547 SE/X, equipped with TE resonator RCX 660 A, electromagnet ER 2505 and the high frequency unit MS 212 with a frequency of 9.3 GHz. The module with a rare-nitrogen and a residual unit RPG 221 for measurements in the range from 77 K to 273 K complement the installation of EPR spectroscopy setup.

The EPR spectroscopy meter type ZS 202 equipped with magnetometer type JTM 247 and digital system scan CUP 203, the operating switch PF 204 and high frequencies block MS 212, and unit of modulation type MW 203 and microwave frequency unit type BM 212 are used in the experiment.

The electromagnet ER 2505 with the PZP 80 power supply unit and an HSP 203 field stabilizer were used in the studies along with the AM 247 magnetometer measuring head and the probe with the SH 203 Hall sensor and the SR 211 control unit.

2.4. Theoretical Models to Describe EPR Data

Generally, the obtained results showed good agreement with the

theoretical model. When the spectra were processing, the Origin and MatLab packages were used to carry out the procedure of integration, interpolation, and fitting of the obtained spectra. To improve the result, the spectrum was recorded at various values (15– 25 ref. units) of the radiation power (Receiver Gain). All curves obtained experimentally were processed using one formula. A distribution formula was chosen depending on the result of processing the curves. We considered the Lorentz distribution formula and the Gaussian distribution formula for fitting the obtained spectra. To obtain the best result with *R*-square coefficient value (Adjacent *R*-Squared) at value of 0.99, the final versions were drawn by application of a suitable theoretical model for this ferromagnetics.

The shape of the spectrum was determined by solving the mathematical problem of a differential equation of the first order for the Lorentz curve. So, the below-presented formula (1) describes the form of the differential equation for this problem:

$$mx'' + qx' + px = eE'.$$
⁽¹⁾

The solution method was derived in the form of the exponential functions. For formula (1), the following equality holds:

$$E' = E_0 \exp(-iwt). \tag{2}$$

The following expression can be written for the coordinate:

$$r = r_0 \exp(-iwt) \,. \tag{3}$$

The functions (2), (3) allow finding the form of the solution for differential equation.

The form of the solution is represented in formula (4) for the r-value; for the above-mentioned equations, it is fair to write as follows:

$$r = \frac{eE}{m(w_0^2 - w^2)}.$$
 (4)

To find the distribution function for the differential equation, it is necessary to multiply the *r*-value by the number of atoms and the charge. Equation (5) represents the distribution function for the differential equation in terms of mass, charge, and a number of particles presented in distribution. From here, we obtain the value of P:

$$P = Np = Ner = N \frac{e^2}{m} \frac{E'}{w_0^2 - w^2}.$$
 (5)

The solution of this equation is the function,

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x - xc)^2 - w^2}.$$
 (6)

Additional coefficient value for *y* is equal to

$$y_c = y_0 + \frac{2A}{\pi w} \,. \tag{7}$$

A set of spectroscopic characteristics of nanomagnetite doped with Pt corresponding high-resolution spectra is processed using the Origin and MatLab software packages and interpreted according to a theoretical model.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Characteristics of the Magnetite Nanoparticles Doped with Platinum Cations

According to XRD data (Fig. 1), performing the phase formation process under the RCD conditions permits to obtain the homogeneous nanopowder typical for the magnetite structure (JCPDS file No 19-0629). In addition, the small reflexes of Pt^0 are clearly seen in the XRD-patterns. Average primary particle size equals $\cong 20$ nm. Xray fluorescence spectroscopy confirms the inclusion of two metals in the crystal lattice of the samples, namely, in our case, Fe and Pt. Hence, we may estimate the prepared via RCD route nanopowders as magnetite doped with platinum. The measurement of magnetic



Fig. 1. XRD-pattern of magnetite particles doped with platinum. Numbers correspond to: *1*—Lepidocrocite; *2*—Magnetite; *6*—Platinum.

characteristics of the platinum-containing magnetite nanoparticles points to the absence of remained magnetization and coercitivity. Hence, all samples belong to superparamagnetics. As revealed, the saturation magnetization (M_s) of magnetite particles formed in the presence of platinum ions does not depend on the initial Pt⁴⁺ concentration in the solutions. Therefore, in all cases, approximation of M_s lies within the narrow range 60–62 A·m²·kg⁻¹.

3.2. EPR Spectroscopy

The EPR line spectral parameters were analysed for each of the spectra for the samples of nanomagnetite doped with Pt. The line shape obtained on the EPR spectrometer was appropriate, and the line width, centre line remained constant for Pt-containing magnetite. The measurement quality of the machining, interpolation, and fitting procedures by the theoretical model is confirmed by the value of Adj. R-square (adjusted squared R) is equal to 0.99 for each of the samples.

The results of the study of Pt-containing magnetite by EPR spectroscopy are shown in Fig. 2. As follows from the results, the introduction of Pt into the matrix of Fe_3O_4 leads to an increase in the spectral line intensity for Pt at 2000 Gauss. The line intensity at 2000 Gauss in the EPR spectrum corresponds to the presence of



Fig. 2. EPR-intensity dependences of absorption spectra for the Fe_3O_4 &Pt samples for a set of attenuation amplitudes.

 Fe_3O_4 as the main phase.

In this experiment, the EPR lines that belong to the Pt ions into the Fe_3O_4 phase can be detected and measured. The intensity of the line characterizes the relative proportion of Pt ions in the samples. Increasing the mass fraction twice results in a linear increase in the line intensity and area under the EPR spectrum curve.

In these samples, there is also the increase in intensity of the EPR spectral lines of the Pt in the spectral range from 0 to 3500 Gauss. A linear increase of the receiver gain leads to a corresponding increase in the intensity of EPR spectrum. The magnitude of the increase of the spectrum is described within the groundwork for the spectral lines in Pt-containing magnetite.

As follows from Fig. 3, the Pt intensity increases, the line intensity and the area under the curve of the EPR spectrum also increases according to the formation for the EPR spectral lines. The line form of the EPR spectrum remains constant for ions Pt and has the Lorentz line shape and meets theoretical models.

Based on the results of the EPR spectroscopy, the theoretical model of the magnetic characteristics of Pt-containing nanomagnetite has been established in a wide range of experimental conditions. For the experimental data, the dependence of intensity of the EPR lines is in accordance with the theoretical model. The characteristics for the Pt samples, such as line width, centre of line, and line shape of the EPR, remain constant. The line height and the plane under the curve show

EPR Spectroscopy for Pt 0.5–Pt 5 Samples at T = 300 K



Fig. 3. EPR-intensity dependences of absorption spectra of the $Fe_3O_4\&Pt$ samples.

linear growth with the concentration of the ferromagnetic phase.

The relationship between the concentration of Pt ions and the position of the corresponding EPR line in the spectrum was investigated. An increase in Pt concentration leads to a corresponding shift of the EPR line towards higher energies. The magnitude of the shift in the spectrum is described in the framework of the theory of Knight shift in ferromagnets.

4. CONCLUSION

The intensity dependences of EPR absorption spectra provide specific spectroscopic characteristics for Pt-containing samples under varied conditions. Processed set of spectra was high quality integrated and fit by theoretical model. Corresponding parameters of fit were obtained and analysed for every spectrum for each sample. The shape of the line was relevant and the width and centre of the line remained constant for each set of samples. The intensity and the area under the curve demonstrate linear growth for each Pt 0.5-Pt 5 samples. The quality of the measurements, procedures, interpolation and fit by theoretical model are proved by the value of Adj. *R*-square that equals to 0.99 for a set of the samples.

It was shown the consistence of the theoretical model with respect to the magnetite particles doped with Pt, which were formed in the wide range of platinum concentration. The intensity dependence of the EPR experimental data is in the perfect agreement with the theoretical model. Such characteristics for Pt-bearing samples as width, centre and the shape of the EPR lines remained constant. The height of the line and the area under the curve demonstrate linear growth with attenuation amplitude.

REFERENCES

- A. Figuerola, A. Fiore, T. Pellegrino, R. Di Corato, A. Falqui, C. Giannini, E. Micotti, A. Lascialfari, M. Corti, R. Cingolani, D. Cozzoli, and L. Manna, *The 5th Intern. Congr. of NanoBioCleanTech* (2008).
- 2. E. Bertolucci, Chemical and Magnetic Properties Characterization of Magnetic Nanoparticles, IEEE, 978-1-4799-6144-6 (2015).
- 3. G. S. Shahane, Magnetohydrodynamics, 49, Nos. 3-4: 317 (2013).
- 4. C. Wang, Nano Lett., 9, No. 4: 1493-6 (2009).
- 5. P. J. Alonso, J. Phys. Chem. Solids, 52, No. 8: 975 (1991).
- 6. S. P. Gubin, Chemistry Success, 74, No. 6: 539 (2005).
- 7. M. Farle, Rep. Prog. Phys., 61: 755 (1998).
- 8. O. M. Lavrynenko, O. Yu. Pavlenko, and Yu. S. Shchukin, Nanoscale Research Letters, 11: 67 (2016); https://doi.org/10.1186/s11671-016-1267-2.
- 9. Spectrometer EPR SE/X 2547. Manual. Radiopan (2016).

© 2020 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 34.50.Lf, 52.77.Dq, 68.37.Hk, 68.55.Nq, 68.65.Pq, 81.15.Gh, 82.80.Yc

Синтеза монокристалічного графіту на підкладинках із Ni та Fe

В. Є. Панарін, М. Є. Свавільний, В. О. Москалюк

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 36, 03142 Київ, Україна

На модернізованій установці йонно-плазмового розпорошення з дуговим розпорошенням катоди синтезовано вуглецеві наноструктури на мікрокраплях, які осаджувалися на пластинки SiO₂, кварцу, полікору, нітриду титану. Проведено дослідження структур, які сформувалися на поверхні мікрокрапель Fe та Ni, яких одержано з вакуумної дуги шляхом розпорошення металічної катоди. Ці вуглецеві структури є різного розміру правильної форми фасетні багатогранники, які являють собою монокристали чи то полікристали графіту. Первинними площинами зародків монографіту є кристалографічні площини закристалізованих мікрокрапель. Міжатомові віддалі на цих площинах дуже близькі до віддалей між атомами у графені. Форма монокристалів графіту спочатку повторює форму площин кристалів мікрокраплі, а потім утворює свою власну структуру відповідно до реалізації мінімізації вільної енергії кожного наступного синтезованого графенового шару. Проведено аналізу розміру, форми та ступеня перегріву мікрокрапель металу, що конденсувалися на пластинках за різних умов. Проведено дослідження елементного складу у точках з яскраво вираженими ознаками кристалізації та у точках з наявним аморфним вуглецем. Встановлено, що для утворення кристалічного графіту необхідна присутність плазмової компоненти робочого газу-прекурсора. Обговорюється механізм утворення кристалічних структур графіту на поверхні досліджуваних мікрокрапель. Вуглецеві нанотрубки на таких мікрокраплях, як правило, не утворюються, на відміну від каталітичних центрів, які формуються спеціяльно із тонкої плівки каталізатора, що напорошується на пластинки.

On the modernized installation of ion-plasma sputtering with arc sputtering of a cathode, carbon nanotubes are synthesized on microdroplets, which are deposited on plates of SiO_2 , quartz, polycortic, titanium nitride. The investigation of formed structures on surfaces of the Fe and Ni microdroplets obtained by the vacuum-arc sputtering of cathode is carried

321

out. These carbon structures are facetted polyhedra of different sizes and of a correct form, which are graphite single crystals or polycrystals. The primary planes for monographite embryos are the crystallographic planes of crystallized microdroplets. Interatomic distances on these planes are very close to the distances between atoms in graphene. The form of graphite single crystals firstly repeats the shape of microdroplet crystal planes, and then it nucleates its own structure in accordance with the implementation of minimizing the free energy of each subsequent synthesized graphene layer. An analysis of size, shape, and degree of overheating of metal microdroplets, which were condensed on plates in different conditions, is carried out. The study of elemental composition at points with pronounced signs of crystallization and at points with available amorphous carbon is carried out. As established, formation of crystalline graphite requires a presence of a plasma component of precursor working gas. The mechanism of formation of crystalline graphite structures on the surface of microdroplets under study is discussed. Carbon nanotubes on such microdroplets, as a rule, are not formed, in contrast to catalytic centres, which are formed specially from a catalyst thin film sputtered onto plates.

На модернизированной установке ионно-плазменного напыления с дуговым распылением катода синтезированы углеродные наноструктуры на микрокаплях, которые осаждались на пластинки SiO₂, кварца, поликора, нитрида титана. Проведено исследование структур, которые сформировались на поверхности микрокапель Fe и Ni, полученных из вакуумной дуги путём распыления металлического катода. Эти структуры являются разного размера правильной формы фасетированными многогранниками, которые представляют собой монокристаллы или поликристаллы графита. Первичными плоскостями зародышей монографита являются кристаллические плоскости закристаллизовавшихся микрокапель. Межатомные расстояния на этих плоскостях очень близки к расстояниям между атомами в графене. Форма монокристаллов графита сначала повторяет форму плоскостей кристаллов микрокапли, а потом образует свою собственную структуру в соответствии с реализацией минимальной свободной энергии каждого последующего синтезированного графенового слоя. Проведён анализ размера, формы и степени перегрева микрокапель металла, которые конденсировались на подложке при различных условиях. Проведено исследование элементного состава в точках с ярко выраженными признаками кристаллизации и в точках с наличествующим аморфным углеродом. Установлено, что для образования кристаллического графита необходимо присутствие плазменного компонента рабочего газа-прекурсора. Обсуждается механизм образования кристаллических структур графита на поверхности исследованных микрокапель. Углеродные нанотрубки на таких микрокаплях, как правило, не образуются, в отличие от каталитических центров, которые формируются специально из тонкой плёнки катализатора, получаемого путём напыления на пластинки.

Ключові слова: CVD-синтеза, вуглецеві наноструктури, мікрокраплі, дугове розпорошення, плазма, каталізатор.

Key words: CVD synthesis, carbon nanostructures, microdroplets, arc sputtering, plasma, catalyst.

Ключевые слова: CVD-синтез, углеродные наноструктуры, микрокапли, дуговое распыление, плазма, катализатор.

(Отримано 19 червня 2019 р.)

1. ВСТУП

Одержання досконалих монокристалів графіту є серйозною технологічною проблемою. Принаймні, до 1965 року монокристалів графіту взагалі ще не було одержано [1]. Матеріяли, що графітуються, лише починають виявляти тривимірну впорядкованість за 1600-1800°С, а надійне одержання впорядкованого графіту відбувається шляхом термооброблення таких матеріялів при температурах, більших за 2100°С [2]. Монокристали графіту були одержані одними із перших авторами [3] шляхом спонтанної кристалізації із заевтектичного розтопу Fe-C. Графітові тиґлі з розміщеними в них циліндрами із армко-заліза нагрівали до температури у 2950°С. При цьому розтоп насичувався вуглецем із стінок тиґля. Монокристали виникали в усадочних раковинах металевих зливків, звідки їх і виймали. Розмір їх був у межах одиниць мікронів. Однією з можливих метод одержання монографіту є використання РЕСVD-синтези (Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition) вуглецевих наноструктур з вуглецевмісних газів (C_2H_2 , CH_4 , CO_2 та ін.). При цьому в якості підкладинок найліпше використовувати каталітичні метали, наприклад, залізо чи нікель, де хоч би в окремих місцях поверхня цих підкладинок являла собою, за можливости, одну із кристалографічних площин, підходящих за параметрами ґратниць для утворення первинного графенового шару [4]. Це — так званий принцип матричного копіювання. Наприклад, для ніклю такою площиною є (111) з постійною ґратниці у 2,49 Å, а постійна графенової ґратниці — 2,46 Å. Такі варіянти площин можуть реалізуватися в умовах, коли на підкладинку осаджуються перегріті мікрокраплі каталізаторів Fe і Ni, які завжди утворюються в емісійних катодних плямах вакуумно-дугових розрядів [5-7] на струмопровідних катодах.

Метою роботи було синтезувати монокристали графіту на підкладинках з Ni i Fe за допомогою PECVD-методи.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА УСТАНОВКА І РЕЗУЛЬТАТИ

Експериментальну установку, на якій були одержані монокристали графіту, представлено на рис. 1.



Рис. 1. Схема експериментальної установки для синтези вуглецевих наноструктур.¹

З рисунку 1 видно, що для одержання вуглецевих наноструктур (вуглецевих нанотрубок, полімерно-вуглецевих композитів, монокристалів графіту та ін.) установку обладнано плазмоводуговим пристроєм (ПДП, праворуч), джерелом плазми робочого вуглецевмісного газу (C₂H₂) у вигляді Пеннінґової чарунки (блок ліворуч) з розжарюваною катодою і, власне, блоком синтези вуглецевих наноструктур зі столиком резистивного нагрівання підкладинок (у центрі), обладнаним системою контролю температури підкладинок і параметрів плазми розряду в зоні синтези. Формування каталітичних центрів на підкладинках з SiO₂, кварцу, полікору, нітриду титану для синтези методою PECVD (у вітчизняній літературі відома також під назвою «плазмово-стимульована газофазна синтеза») відбувалося при відпалюванні тонких шарів (5-10 нм) металів-каталізаторів Ni і Fe, які конденсувалися на підкладинках після розпорошування відповідної катоди в плазмоводуговому розряді. Режими синтези та динаміка крапельної фази при її прольоті з катоди до місця її конденсації детально описано в [6, 8].

Морфологія одержаних покриттів і структур, а також їхній елементний склад досліджувалися за допомогою растрових електронних мікроскопів JEOL JSM 6700F і TESCAN MIRA 3, який обладнаний енергодисперсійним спектрометром Oxford instruments X-max 80 mm².

При нанесенні каталізатора в плазмовому потоці, що поширювався від площини катоди ПДП (див. рис. 1) до центру робочої камери, де розміщені пластинки, на яких здійснювалася синтеза вуглецевих структур, окрім йонної компоненти, як уже зауважувалося, були присутні також і мікрокраплі каталізатора. Прилітаючи в зрідженому стані на горизонтально орієнтовану пластинку, мікрокраплі розпливаються на ній, часто набуваючи форми «огірка». Типовий вигляд такої витягнутої мікрокраплі з охолодженим твердим центром, що викотився з її середини, наведено



Рис. 2. Вигляд мікрокраплі заліза, що затверділа на пластинці з полікору. 1— твердий центр мікрокраплі; 2— затвердла мікрокрапля.²

на рис. 2.

При синтезі вуглецевих нанотрубок (ВНТ) такі мікрокраплі розміром до 10 мкм завжди були присутні [8] в невеликій кількості на пластинках для синтези ВНТ. Важливо зазначити, що і вигляд мікрокрапель, і умови їхнього затвердіння на пластинці дуже залежать від режимів функціонування ПДП і температури пластинки. В експериментах із синтези ВНТ, як правило, тонкі каталітичні плівки металу-каталізатора осаджувалися на охолоджену пластинку, а потім відпалювалися на ній протягом 5-35 хвилин. При цьому в результаті високотемпературного дифузійного відпалу відбувається коалесценція напорошеної тонкої каталітичної плівки з утворенням окремих острівців, які і є каталітичними центрами (КЦ), на яких у подальшому синтезуються ВНТ. В різних технологічних умовах на пластинку разом з тонкою плівкою каталізатора може висадитися також і дуже перегріта мікрокрапля (без твердого, тобто нерозтопленого, центру, як на рис. 2) з «шубою» пари навколо неї, і тоді її форма після затвердіння на цій пластинці є непередбачуваною, наприклад, як на рис. 3.

В окремих випадках, якщо, наприклад, дуже гаряча, перегріта мікрокрапля осаджується на кремнійову пластинку, то по периферії її габітусу, де температура пластинки найвища, можуть утворюватися, вірогідно, силіциди заліза (рис. 4).

Але в деяких випадках (зокрема при осадженні мікрокраплі на холодну пластинку) окремі мікрокраплі можуть застигати на пластинці у майже аморфному стані, як, наприклад, на рис. 5.

Під час відпалювання тонких плівок на пластинках для формування каталітичних центрів і подальшої синтези ВНТ аморфні



Рис. 3. Вигляд затвердлої дуже перегрітої мікрокраплі заліза на підкладинці з окису кремнію. 1 — мікрокрапля; 2 — області конденсату пари.³

мікрокраплі теж в цей час відпалюються та кристалізуються. Звичайно, кристалізація мікрокрапель може відбуватися також і зі стану рідини, і тоді під час відпалювання каталітичних плівок відбуваються рекристалізаційні процеси в таких мікрокраплях. При цьому зерна металу краплі виходять на поверхню різними кристалографічними площинами з різною поверхневою густиною атомів, що впливає на поверхневу дифузію і первинну виниклу структуру з адсорбованих атомів, які приходять на поверхню цієї площини. Якщо параметри кристалографічної ґратниці зерна, яке вийшло на поверхню мікрокраплі, збігаються з параметрами графенової ґратниці, то виникають сприятливі умови для утворення первинної графенової сітки з робочого газу С₂Н₂, який спеціяльно активізується в Пеннінґовому розряді. При цьому на таких зернах на поверхнях кристалографічних площин краплі за рахунок повторення первинної графенової сітки синтезуються монокристали графіту, вид яких представлено на рис. 6.

Можна бачити, що монокристали графіту, які синтезувалися на різних поверхнях краплі, мають різну форму, хоча переважна більшість їх мають вигляд неправильних шестикутників різних розмірів. Первинний розмір таких утворень і їхній вигляд визначаються розмірами та типом кристалографічних площин кристалів ніклю, які утворилися під час кристалізації мікрокраплі. Графенова сітка лише повторює первинну ніклеву площину. Потім, при подальшій синтезі графіту наступні атомарні графенові площини починають втрачати чутливість до зародкової графенової площини, і кожен наступний шар графену будує таку структуру, яка забезпечує найменшу вільну енергію його зв'язку з по-



Рис. 4. Вигляд затвердлої перегрітої мікрокраплі заліза на кремнійовій пластинці з утворенням, вірогідно, силіцидів по контуру краплі.⁴



Рис. 5. Вигляд аморфної мікрокраплі ніклю на пластинці SiO₂.⁵

переднім шаром.

Саме так можна пояснити зменшення розмірів неправильних шестикутників, що виникли на окремих кристалітах мікрокраплі (рис. 6). Як можна було й очікувати, не вся поверхня мікрокраплі вкрита правильними мікрокристалами графіту; є також місця з неструктурованим вуглецем (вони темного кольору). На збільшеній фотографії (рис. 6, δ) можна бачити темні цяточки на ве-



Рис. 6. Вигляд монокристалів графіту на зернах ніклевої мікрокраплі, що осаджена на підкладинку SiO_2 . a — загальний вигляд мікрокраплі; δ — частина монокристалів у збільшеному вигляді.⁶

ликих монокристалах квадратної форми, що може свідчити про якісь включення в структуру монокристалу. Крім того, тут форма окремих монокристалів показує, що кожен з них зростає незалежно від зростання іншого.

На мікрокраплях заліза (рис. 7) графітові структури відрізняються своєю будовою від структур на ніклі. Тут вони складаються з багатьох монокристалів менших розмірів і іншої, аніж на ніклі, форми. Ці структури являють собою крупні полікристали, ймовірно, за рахунок того, що постійні кристалографічних площин ґратниці заліза більше відрізняються від постійної графенової ґратниці. Саме тому, ймовірно, первинні зародкові графенові площини являються більш фраґментованими, «шматковими». Але пласка форма граней всіх представлених графітових кристалів (фасетність) і чіткі, прямі лінії ребер із малим радіюсом закруглень свідчать про достатньо досконалу форму окремих монокристалів в обох випадках синтези. Але окремі фраґменти монографітової структури, одержаної на залізній підкладинці, поводяться дещо несподівано. Складається враження, що тут окремі грані в кристалі графіту можуть зростати зовсім незалежно одна від іншої, хоча, здавалося б, первинна графенова площина на залізі має нав'язувати достатньо передбачувану подальшу еволюцію росту монокристалу.

У нижній частині рис. 7 можна також бачити утворення з практично аморфізованого вуглецю, де, ймовірно, первинні зародкові центри вуглецю з окремих бензольних кілець не мали реґулярної



Рис. 7. Вигляд монокристалів графіту на залізній мікрокраплі.⁷

структури. При PECVD-синтезі окремі збуджені комплекси С₂Н₂*, СН^{*}, а також йонізовані С₂Н₂⁺, СН⁺ можуть замикати недосконалі бензольні пентагони чи то гептагони або створювати замкнені кільця з більшою чи меншою від них кількістю елементів, повторюючи або видозмінюючи первинну зародкову структуру. Такі зростаючі первинні утворення можуть бути або у вигляді невеликих недосконалих графенових «листочків», або у вигляді наростаючої вуглецевої сфери упорядкованого хаосу, які доволі часто спостерігаються в експериментах, і саме їх добре видно в нижній частині рис. 7. Ці області аморфізованого вуглецю можуть також утворюватися прямо всередині окремих монокристалів графіту, як це можна бачити на рис. 8 у точках Spectrum 3, Spectrum 4. Ймовірною причиною такого початкового росту области аморфного вуглецю на якій-небудь площині підкладинки може бути «набігання» невідповідности постійних ґратниць підкладинки та графену. Тоді в цій площині утворюється більша чи менша область з хаотичним розподілом атомів Карбону, яка, повторюючись, приводить до специфічної вуглецевої будови всередині зростаючого монографіту.

Енергодисперсійна елементна аналіза в різних точках на мікрокраплі та підкладинці (рис. 8) показує, що в монокристалічних утвореннях (Spectrum 1, Spectrum 2) присутній вуглець з деякою долею кисню (водню, звичайно, не видно). В темних точках, де, найімовірніше, видно аморфний вуглець, кисню дещо більше, а нікель присутній у меншій кількості, оскільки тут аморфний ву-



Рис. 8. Області елементної аналізи в різних точках мікрокраплі та підкладинки (мікрокрапля Ni — на підкладинці з титану).⁸

ТАБЛИЦЯ. Результати елементного аналізу в різних точках мікрокраплі та підкладинки.⁹

Spertrum	In stats.	С	0	Ti	Ni
Spertrum 1	Yes	74,32	1,37	1,31	23,00
Spertrum 2	Yes	71,97	1,10	1,32	25,61
Spertrum 3	Yes	78,42	1,53	2,28	17,78
Spertrum 4	Yes	82,43	2,50	2,22	12,85
Spertrum 5	Yes	67,86	9,93	21,78	0,42

Примітка: Всі результати наведено в атомних процентах.

глець, ймовірно, почав утворюватися в місцях розколу мікрокраплі, тобто в місцях стиків кристалітів. На вільній від мікрокраплі площі титанової підкладинки (точка Spectrum 5) видно дещо меншу кількість вуглецю, ніж у точках аналізи на поверхні мікрокраплі, що може свідчити про те, що процеси синтези впорядкованих вуглецевих структур в областях монокристалів і аморфного вуглецю на окремих місцях поверхні мікрокраплі перебігають інтенсивніше, ніж безпосередньо на поверхні титанової пластинки. В точці Spectrum 5 також видно деяку кількість ніклю від тонкої плівки каталізатора.

3. ВИСНОВКИ

З аналізи великої кількости одержаних у роботі даних про утворення монографіту на мікрокраплях ніклю та заліза стало ясно, що для утворення досконалих, з яскраво вираженими гранями та ребрами багатогранників графіту, які утворюються на перетинах граней кристалів монографіту, необхідна присутність плазмової компоненти робочого газу-прекурсора. Не виключено, що одержані кристали графіту мають в своєму складі і Гідроґен, який може так чи інакше модифікувати ідеальну ґратницю графіту, але провести рентґеноструктурну аналізу на дуже невеликій кількості мікрокрапель, на яких синтезується монографіт, не вдається.

На відміну від каталітичних центрів, одержаних в результаті коалесценції тонкої плівки металу-каталізатора, на більш масивних мікрокраплях з тих самих металів і в тих же умовах, ВНТ не синтезуються. Це свідчить про те, що одними з вирішальних вимог формування ВНТ у СVD-методиці, є тип, геометричні розміри та профіль поверхні КЦ.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

- 1. Я. А. Угай, Введение в химию полупроводников (Москва: Высшая школа: 1965).
- 2. Е. П. Шешин, Структура поверхности и автоэмиссионные свойства материалов (Москва: Издательство МФТИ: 2001).
- Ю. Б. Владимирский, Н. И. Гундорова, А. В. Демин, М. Т. Коган, Н. А. Кожевникова, В. Г. Нагорный, И. Ф. Никольская, Конструкционные материалы на основе углерода (Москва: Металлургия: 1975), с. 89.
- О. А. Александрова, Н. И. Алексеев, А. Н. Алешин, С. Ю. Давыдов, Л. Б. Матюшкин, В. А. Мошников, *Наночастицы, наносистемы и их* применение. Часть II (Уфа: Аэтерна: 2016).
- И. И. Аксёнов, А. А. Андреев, В. А. Белоус, В. Е. Стрельницкий, В. М. Хороших, Вакуумная дуга (Киев: Наукова думка: 2012).
- 6. M. Ye. Svavil'nyi, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 2: 247 (2016) (in Russian); doi:10.15407/mfint.38.02.0247.
- V. Ye. Panarin, N. Ye. Svavilnyi, and A. I. Khominich, Journal of Materials Research and Technology, 6, Iss. 3: 284 (2017); https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.04.004.
- V. Ye. Panarin, M. Ye. Svavil'nyi, M. A. Skoryk, A. I. Khominich, T. O. Prikhna, and A. P. Shapovalov, *Journal of Superhard Materials*, 40, No. 4: 267 (2018); https://doi.org/10.3103/S1063457618040068.

REFERENCES

1. Ya. A. Ugai, Vvedeniye v Khimiyu Poluprovodnikov [Introduction to Semi-

conductors Chemistry] (Moscow: Visshaya Shkola: 1965) (in Russian).

- 2. Ye. P. Sheshin, Struktura Poverkhnosti i Avtoemissionnyye Svoistva Materialov [Surface Structure and Field Emission Properties of Materials] (Moscow: Izdatelstvo MFTI: 2001) (in Russian).
- Yu. B. Vladimirskii, N. I. Gundorova, A. V. Demin, M. T. Kogan, 3. N. A. Kozhevnikova, V. G. Nagornyi, and I. F. Nikolskaya, Issledovaniya Struktury Monokristallov Grafita [Studies of the structure of graphite single crystals]. In: Konstrukzionnyye Materialy na Osnove Ugleroda (Moscow: Metallurgiya: 1975,) p. 89 (in Russian).
- O. A. Aleksandrova, N. I. Alekseyev, A. N. Alyoshin, S. Yu. Dadydov, 4. L. B. Matyushkin, and V. A. Moshnikov, Nanochastitsy, Nanosistemy i Ikh Primeneniye [Nanoparticles, Nanosystems and Their Application]. Part II (Ufa: Aehterna: 2016) (in Russian).
- 5. I. I. Aksyonov, A. A. Andreev, V. A. Belous, V. Ye. Strelnitskii, and V. V. Khoroshikh, Vakuumnaya Duga [Vacuum Arc] (Kiev: Naukova Dumka: 2012) (in Russian).
- M. Ye. Svavil'nvi, Metallofiz. Noveishie Tekhnol., 38, No. 2: 247 (2016) (in 6. Russian); doi:10.15407/mfint.38.02.0247.
- 7. V. Ye. Panarin, N. Ye. Svavilnyi, and A. I. Khominich, Journal of Materials Research and Technology, 6, Iss. 3: 284 (2017); https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.04.004.
- 8. V. Ye. Panarin, M. Ye. Svavil'nyi, M. A. Skoryk, A. I. Khominich, T. O. Prikhna, and A. P. Shapovalov, Journal of Superhard Materials, 40, No. 4: 267 (2018); https://doi.org/10.3103/S1063457618040068.

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, Acad. Vernadsky Blvd., 36,

¹ Fig. 1. Scheme of an experimental installation for synthesis of carbon nanostructures.

 2 Fig. 2. The appearance of iron microdroplet hardened on polished corundum plate. 1—solid centre of microdroplet; 2-hardened microdroplet.

³ Fig. 3. The appearance of solidified superheated microdroplet of iron on silicon oxide substrate. 1-microdroplet; 2-the fields of metal vapours condensate.

⁴ Fig. 4. The appearance of hardened superheated iron microdroplet on silicon substrate with the formation, probably, of silicides along the contour of droplet.

 5 Fig. 5. The appearance of nickel amorphous microdroplet on SiO₂ plate.

⁶ Fig. 6. The appearance of graphite monocrystals on grains of nickel microdroplet deposited on SiO_2 substrate. *a*—general view of microdroplet; δ —part of monocrystals in magnified form.

⁷ Fig. 7. The appearance of graphite monocrystals on iron microdroplet.

⁸ Fig. 8. The areas of amorphous carbon within the single crystals, and the results of elemental analysis at different points of the microdroplet and the substrate (Ni microdroplet is on the titanium substrate). ⁹ **TABLE**. The results of elemental analysis at different points of the microdroplet and substrate.

332

UA-03142 Kyiv, Ukraine

© 2020 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 06.60.Vz, 42.62.Cf, 81.07.-b, 81.20.Vj, 81.40.Np, 81.70.Bt, 89.20.Bb

Nanoscale Structures of Laser–Arc Welded Joints of High-Strength Low-Alloy Steels

O. M. Berdnikova, A. V. Bernatskyi, V. D. Pozniakov, T. O. Alekseienko, V. M. Sydorets, and O. I. Bushma

E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S. of Ukraine, 11, Kazimir Malevich Str., UA-03150 Kyiv, Ukraine

Low-alloyed high-strength steels with a yield strength of above 600 MPa are widely used for the manufacture of various types of critical-purpose constructions (freight cars, bridges, pressure vessels, truck bodies of lorries, parts of load-lifting cranes, pipelines, ship hulls, etc.). Arc welding of these steels cannot satisfy the industry due to both the low productivity and the need for a heat treatment before or after welding. Without heat treatment, cold cracks form in these steels in the overheating area or in the weld where the metal is quenched during welding, and softening zones appear in the heat-affected zone outside the quenching sites. The hybrid laser-arc welding is becoming more common in the industry. This is due to the prospect of introducing hybrid laser-arc welding instead of arc processes, since such a replacement does not require a relatively large expenditure on the re-training of production and provides a noticeable increase in productivity. At the same time, a significant part of the thermal power required to melt the metal in hybrid laser-arc welding is provided by the use of cheap arc power sources. Previously, the authors determined the optimal speed of hybrid laser-arc welding from the point of view of the phase composition of the structural components, dispersion of the grain structure, the proportion of brittle fracture, etc. However, it was not clear, what effect of the dislocation structure is on the crack resistance measure-fracture toughness. The aim of this paper is to study the effect of external bending load on the dislocation structure and on fracture toughness of low-alloyed high-strength steel welded joints produced by hybrid laser-arc welding by the mode at optimum welding rate. The structural factors, which guarantee a high level of strength and crack resistance of welded joints of high-strength steel, are identified. As shown, the complex of properties of welded joints under external loading in a wide range of temperature conditions ensures the formation of fragmented lower bainite structure with a uniform distribution of the dislocation density and nanoparticles of carbide phases.

333

Низьколеґовані високоміцні сталі з межею плинности понад 600 МПа широко використовуються для виготовлення різного типу конструкцій відповідального призначення (вантажні вагони, мости, судини під тиском, кузова вантажних автомобілів, деталі вантажопідіймальних кранів, трубопроводи, корпуси суден тощо). Дугове зварювання цих сталей не може задовольнити промисловість через низьку продуктивність і необхідність термічного оброблення до або після зварювання. Без термооброблення у цих сталях утворюються холодні тріщини у зоні перегріву або у звареному шві, де метал гартується під час зварювання, і в зоні термічного впливу поза зонами загартування, де з'являються зони розм'якшення. Гібридне лазерно-дугове зварювання стає все більш поширеним у промисловості. Це пов'язане з перспективою впровадження гібридного дазерно-дугового зварювання замість дугових процесів, оскільки така заміна не вимагає великих витрат на переобладнання виробництва та забезпечує помітне збільшення продуктивности. У той же час значна частина теплової енергії, потрібної для топлення металу при гібридному лазерно-дуговому зварюванні, забезпечується використанням дешевих джерел живлення дуги. Раніше автори визначили оптимальну швидкість гібридного лазерно-дугового зварювання з точки зору фазового складу структурних складових, дисперґування зеренної структури, частки крихкого руйнування та ін. Однак неясно, який вплив мають дислокаційні структури на показник тріщиностійкости в'язкість руйнування. Метою даної роботи було вивчення впливу зовнішнього згинального навантаження на дислокаційну структуру та на тріщиностійкість зварних з'єднань з низьколеґованої високоміцної сталі, одержаних гібридним лазерно-дуговим зварюванням в режимі з оптимальною швидкістю зварювання. Визначено структурні чинники, що ґарантують високий рівень міцности та тріщиностійкости зварних з'єднань високоміцної сталі. Показано, що комплекс властивостей зварних з'єднань при зовнішньому навантаженні в широкому інтервалі температурних умов забезпечує формування фраґментованої структури нижнього бейниту з рівномірним розподілом густини дислокацій і наночастинок карбідних фаз.

Низколегированные высокопрочные стали с пределом текучести более 600 МПа широко используются для изготовления различного типа конструкций ответственного назначения (грузовые вагоны, мосты, сосуды под давлением, кузова грузовых автомобилей, детали грузоподъёмных кранов, трубопроводы, корпуса судов и т.д.). Дуговая сварка этих сталей не может удовлетворить промышленность из-за низкой производительности и необходимости термической обработки до или после сварки. Без термообработки в этих сталях образуются холодные трещины в зоне перегрева или в сварном шве, где металл закаливается во время сварки, и в зоне термического влияния вне зон закалки, где появляются зоны размягчения. Гибридная лазерно-дуговая сварка становится всё более распространённой в промышленности. Это связано с перспективой внедрения гибридной лазерно-дуговой сварки вместо дуговых процессов, поскольку такая замена не требует относительно больших затрат на переоборудование производства и обеспечивает заметное увеличение производительности. В то же время значительная часть тепловой энергии, необходимой для плавления металла при гибридной лазернодуговой сварке, обеспечивается использованием дешёвых источников питания дуги. Ранее авторы определили оптимальную скорость гибридной лазерно-дуговой сварки с точки зрения фазового состава структурных составляющих, диспергирования зёренной структуры, доли хрупкого разрушения и др. Однако неясно, какое влияние имеют дислокационные структуры на показатель трещиностойкости — вязкость разрушения. Целью работы было изучение влияния внешней изгибающей нагрузки на дислокационную структуру и на трещиностойкость сварных соединений из низколегированной высокопрочной стали, полученных гибридной лазерно-дуговой сваркой в режиме с оптимальной скоростью сварки. Определены структурные факторы, гарантирующие высокий уровень прочности и трещиностойкости сварных соединений высокопрочной стали. Показано, что комплекс свойств сварных соединений при внешнем нагружении в широком интервале температурных условий обеспечивает формирование фрагментированной структуры нижнего бейнита с равномерным распределением плотности дислокаций и наночастиц карбидных фаз.

Key words: low-alloyed high-strength steel, hybrid laser-arc welding, structure-phase composition, nanoscale structures, dislocation density, crack growth resistance.

Ключові слова: низьколеґована високоміцна сталь, гібридна лазернодугове зварювання, структурно-фазовий склад, нанорозмірні структури, густина дислокацій, тріщиностійкість.

Ключевые слова: низколегированная высокопрочная сталь, гибридная лазерно-дуговая сварка, структурно-фазовый состав, наноразмерные структуры, плотность дислокаций, трещиностойкость.

(Received 12 December, 2019)

1. INTRODUCTION

Low-alloyed high-strength steels with a yield strength of above 600 MPa are widely used for the manufacture of various types of critical-purpose items (freight cars, bridges, pressure vessels, truck bodies of lorries, parts of load-lifting cranes, pipelines, ship hulls, *etc.*) [1–6]. To increase the service properties and reduce consumption of metal and weight, these structures are manufactured from high-strength low-alloyed steels. Their welding is mainly carried out by arc methods [1, 3, 5]. Proper efficiency of welded products is achieved by ensuring the quality formation of welded joints. Heat treatment at the stages of production of steel and workpieces, before welding individual components or after welding a product is very important. However, it depends on the production capacity and the cost of the heat treatment itself [1, 3].

A special feature of welding of low-alloyed high-strength steels is their sensitivity to overheating with deterioration of the metal properties of the heat-affected zone (HAZ), the tendency to cold cracks in the overheating area or in the weld where metal hardening occurs during welding, and the occurrence of loss-of-strength zones in the HAZ outside the quench areas [1, 3, 5, 7–11]. Cracking is avoided by slowing down the cooling during welding, performing various kinds of heating, which complicates the technological process and worsens the working conditions of the staff, post-weld heat treatment or using high-alloyed electrode materials [1–3, 12–14]. The last ones are characterized by high cost and negatively affect the environmental friendliness of the process [15, 16].

Finding ways to improve the quality and properties of highstrength steel joints, while ensuring enhanced welding productivity, is an urgent task.

The hybrid laser-arc welding is becoming more common in the industry [5, 7, 9, 14, 17–19]. Analysis [1, 3, 5, 8, 20–25] and commercial inquiries of enterprises indicates the interest of researchers and businessmen in the use of hybrid laser-arc welding for the manufacture of metal structures from high-strength steels with a yield strength $\sigma_T \ge 600$ MPa. This is due to the prospect of introducing hybrid laser-arc welding instead of arc processes. Since such a replacement does not require a relatively large expenditure on the re-training of production, and provides a noticeable increase in productivity. At the same time, a significant part of the thermal power required to melt the metal in hybrid laser-arc welding is provided by the use of cheap arc power sources.

As was shown in [5, 7–9, 14, 17–21], local heat input during hybrid laser-arc welding can lead to the formation of quenching structures in the weld metal and HAZ of welded joints from high-strength steels. This may adversely affect the mechanical properties of welded joints [5, 8, 22, 25]. Nevertheless, it is known that, with this method of welding, residual deformations are less than with arc processes [9, 14, 21, 23].

It is known that the mechanical properties and resistance to the formation of cold cracks in welded joints of low-alloyed highstrength steels are significantly affected by the structure of the weld metal and HAZ of the joints [1, 3, 5, 7–9, 13, 17, 18, 26–30]. At present, the processes of structure formation in the weld metal and HAZ of welded joints during arc welding are studied quite well [31–36]. The effect of the thermal cycle in hybrid laser-arc welding on the structure and properties of the weld metal and the HAZ remains insufficiently studied, since, as a result of the synergistic effect, during such a process, the above parameters can vary significantly. The formation of joints in the welding process occurs under the influence of many factors, unfortunately not always favourable. This is one of the causes of the formation of defects, namely: deviations of the shape and size of the welds from the design, violations of their continuity due to pores, slag inclusions, cracks, non-fusion, undercuts and the like. Experience shows that even the widespread use of non-destructive testing methods such as x-ray, ultrasonic and magnetic flaw detection do not guarantee the detection of all small and sometimes large defects, which can be a source of nucleation of macrocracks. Since defects are a source of initiation of destruction of welded structures, to ensure the reliability of their operation, it is necessary to understand the nature of the formation and devel-

The authors [5, 7], using the methods of light and scanning microscopy, carried out the preliminary metallographic studies of the structure and fractographic studies of fractures of welded joints produced by hybrid laser-arc welding at various modes. The fracture surfaces of welded joints obtained by impact bending tests at various temperatures were investigated. The authors concluded which mode is optimal (welding speed 20 mm/s) from point of view of the phase composition of the structural components, dispersion of the grain structure, *etc.* However, it is not clear, what effect the dislocation structure is on the crack resistance measure—fracture toughness.

opment of cracks from defects under various loading conditions.

The aim of this work is to study the effect of external bending load on the dislocation structure and on fracture toughness (K_{1c}) of low-alloyed high-strength steel welded joints produced by hybrid laser-arc welding by the optimum mode at a welding speed of 20 mm/s.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

2.1. Technology of Welded Joints Production

Hybrid laser-arc welding of butt joints of high-strength low-alloyed steel NA-XTRA-70 (0.19% C, 0.63% Si, 0.85% Mn, 0.65% Cr, 0.12% Ni, 0.13% Mo; no more than 0.01% S and 0.02% P) 10 mm thick was carried out on samples without bevel edges. For the generation of laser radiation in continuous mode Nd:YAG laser 'DY044' manufactured by 'ROFIN-SINAR' (Germany) was used. The parameters of welding modes are as follow: laser power—4.4 kW, the depth of focal plane of the lens relative to the surface of the welded samples—1.5 mm, the speed of movement of the heating source—72 m/h (20.0 mm/s), arc current—125 A, arc voltage—23 V. Union NiMoCr solid wire of 1.0 mm diameter was used as the

$T_{\rm test}$, °C	$K_{1C}, { m MPa} \cdot { m m}^{1/2}$			
	Weld	HAZ		
+20	90.8	89.9		
-20	87.7	84.9		
-40	74.7	70.7		

TABLE 1. Mechanical testing of fracture toughness (K_{1c}) of welded joints.

filler material.

2.2. Mechanical Testing

The tests were carried out for the weld bead and HAZ of welded joints at temperatures $T_{\text{test}} = +20^{\circ}\text{C}$, -20°C and -40°C . The values of crack resistance, namely, fracture toughness (K_{1C}), are presented in Table 1. From the test results, it can be seen that, at low temperature test ($T_{\text{test}} = -40^{\circ}\text{C}$), the value of K_{1C} decreases slightly and, at $T_{\text{test}} = -20^{\circ}\text{C}$, almost remains at the level corresponding to $T_{\text{test}} = +20^{\circ}\text{C}$.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Fractographic Studies

After testing at $T_{\text{test}} = +20^{\circ}\text{C}$ (Fig. 1, *a*, *b*) and $T_{\text{test}} = -20^{\circ}\text{C}$ (Fig. 1, *c*, *d*) of the metal of welded beads and HAZ of welded joints for the microrelief of surface of fracture, the ductile fracture with a size of 1–8 µm of dimples is typical. At $T_{\text{test}} = -20^{\circ}\text{C}$, the dimple relief is mixed, *i.e.*, these are dispersed dimples (up to 8 µm) and larger ones (15–45 µm) (Fig. 1, *c*, *d*).

Reducing the temperature of the test to $T_{\text{test}} = -40^{\circ}\text{C}$ leads to a decrease (up to 70%) of the proportion of the ductile component in the weld metal. The nature of fracture is mixed, *i.e.*, predominantly ductile in combination with transcrystalline quasi-brittle (Fig. 1, *e*). The ductile component contains both dispersed dimple s (2–5 µm) and ones with larger sizes (20–50 µm). The size of the quasi-brittle fracture facets is 20–50 µm. For HAZ at $T_{\text{test}} = -40^{\circ}\text{C}$, a ductile type of fracture is characterized (Fig. 1, *f*).

Thus, fractographic studies have shown that the weld metal and the HAZ of a welded joint of low-alloyed high-strength steel produced by hybrid laser-arc welding at a speed of 20 mm/s after bending at different temperatures have the nature of predominantly ductile fracture, which evidences about high crack resistance.



Fig. 1. The microstructure of fracture surface of the weld metal (a, c, e) and HAZ (b, d, f) of welded joints at various test temperatures: (a), $(b) T_{\text{test}} = +20^{\circ}\text{C}$; (c), $(d) T_{\text{test}} = -20^{\circ}\text{C}$; (e), $(f) T_{\text{test}} = -40^{\circ}\text{C}$; $\times 1550$.

3.2. TEM Studies

Further studies were carried out by transmission electron microscopy (TEM) on fracture samples of welded joints obtained at a test temperature of -40° C. The fine structure of the weld metal (Fig. 2) and the HAZ of the welded joint (Fig. 3) was studied in detail: the change in density and distribution of dislocations in the structural components, the nature of the emerging substructure, *etc*.

It is shown that, after loading by bending in the weld metal (Fig. 2) and HAZ (Fig. 3), the substructures of laths of lower (B_L) and upper (B_U) bainite are fractionized to $h_{\lambda} = 80-300$ nm and $h_l = 130-400$ nm, respectively. The width of the acicular structure of martensite (*M*) is $h_1 = 170-370$ nm. The lower bainite is formed in the weld (60%) and in the HAZ (80%) with 15-20% martensite. During the transition from the weld to the HAZ, the volume fraction of upper bainite decreases from 20% to 5%.

In the lower bainite, there is a fragmented substructure with clear boundaries of size $d_c = 80-300$ nm (in the weld, Fig. 2, *a*, *b*) and $d_c = 130-400$ nm (in the HAZ, Fig. 3, *a*, *b*) at uniform distribution of dislocation density $\rho = (8-9)\cdot 10^{10}$ cm⁻².



Fig. 2. The fine structure of the weld metal of steel N-A-XTRA-70: (a), (b) lower bainite ($\times 22000$); (c) upper bainite ($\times 25000$); (d) martensite ($\times 35000$).

The structure of the upper bainite is characterized by the formation of dislocation clusters along the boundaries with a certain increase in the density of dislocations up to $\rho = 9 \cdot 10^{10} - 10^{11}$ cm⁻² (Fig. 2, c; Fig. 3, c). In the structure of tempering martensite, the dislocation density uniformly increases in volume of the laths to $\rho = 10^{11}$ cm⁻² (Fig. 2, d; Fig. 3, d). In this case, both the structure of the lower bainite and martensite are characterized by the presence of nanoparticles of carbide phases. The sizes of nanoparticles of carbide phases uniformly distributed throughout the bulk of the structural components of the lower bainite and martensite are of 10-30 nm.

Thus, external loading contributes to the fragmentation of the structure of lower bainite with a uniform distribution of the dislocation density and nanoparticles of carbide phases in the structural components of lower bainite and martensite. At the same time, the volume fraction of the upper bainite is insignificant, and the crack resistance of welded joints under external loading in a wide range

341



Fig. 3. The fine structure of the HAZ metal of the welded joint of steel N-A-XTRA-70: (a), (b) lower bainite ($\times 25000$); (c) upper bainite ($\times 25000$); (d) martensite ($\times 25000$).

of temperature conditions is ensured by the prevalence of the lower bainite structure. This, accordingly, ensures the operational reliability of high-strength steel welded joints N-A-XTRA-70.

3.3. Analytical Evaluation of Structural Hardening

Analytical evaluation of the change in strength (σ_T) of welded joints after external loading (K_{1C}) , taking into account the contribution of all structural parameters, was carried out according to the dependences by Hall–Petch, Orowan, *etc.* [8]. The following structural parameters were taken into account: size of subgrains, dislocation density, sizes of carbide phases in structural components and intercarbide distances, volume fraction of structures in the welding zone (in the weld metal and HAZ).

Analytical estimates show that, under the conditions of a welding speed of 20 mm/s in the weld metal and HAZ, the calculated value

Har	Zone			
			Weld	HAZ
Friction of lattice	σ ₀ , MPa		20 - 30	20-30
Solid solution	σ_{ss} , MPa		148	110
Grain	$\Delta \sigma_G$, MPa		91	113
		B_L	300	400
Subgrain	$\Delta \sigma_{SG}$, MPa	B_{H}	75	19
		M	75	56
	$\Delta \sigma_{DH}$, MPa	B_L	173	255
Dispersive		B_{H}	12	6
		M	67	30
Dislocation	$\Delta \sigma_{\text{Disl}}$, MPa		195	243
Total	Σ $\Delta \sigma_T$, MPa		1161	1259

TABLE 2. Structural hardening weld metal and HAZ of welded joints.

of hardening is $\Sigma\Delta\sigma_T = 1161-1259$ MPa as presented in Table 2. The highest value of hardening, both in the seam and in the HAZ, is substructural ($\Delta\sigma_{SG} = 450-475$ MPa), dispersive ($\Delta\sigma_{DH} = 252-293$ MPa) and dislocation ($\Delta\sigma_{\text{Disl}} = 195-243$ MPa) hardenings. At the same time, the structure of lower bainite makes the greatest contribution (70-80%) to these components of structural hardening.

Thus, studies have shown that the weld metal produced by hybrid laser-arc welding at a speed of 20 mm/s after external loading at low temperatures has high strength and crack resistance.

4. CONCLUSION

TEM studies have obtained data on the fine structure parameters of lower and upper bainite, martensite: subgrain components, structure fragmentation, and on the distribution of dislocation density in the metal of welded joints of low-alloyed high-strength steel N-A-XTRA-70.

The relationship between the phase composition, structure parameters, fracture toughness and strength of welded joints has been revealed.

The structural factors that guarantee a high level of strength and crack resistance of welded joints of high-strength steel are identified. It is shown that the complex of properties of welded joints under external loading in a wide range of temperature conditions ensures the formation of fragmented lower bainite structure with a uniform distribution of the dislocation density and nanoparticles of carbide phases.
REFERENCES

- T. K. Roy, Bhattacharya, C. B. Ghosh, and S. K. Ajmani, Advanced High Strength Steel: Processing and Applications (Singapore: Springer: 2018); https://doi.org/10.1007/978-981-10-7892-7.
- S. K. Sharma and S. Maheshwari, Journal of Natural Gas Science and Engineering, 38: 203 (2017); https://doi.org/10.1016/j.jngse. 2016.12.039.
- J. Villalobos, A. Del-Pozo, B. Campillo, J. Mayen, and S. Serna, *Metals*, 8, No. 5: 351 (2018); https://doi.org/10.3390/met8050351.
- R. Oyyaravelu, P. Kuppan, and N. Arivazhagan, *Journal of Advanced Research*,
 7, No. 3: 463 (2016); https://doi.org/10.1016/j.jare.2016.03.005.
- V. Poznyakov, O. Berdnikova, and O. Bushma, *Materials Science Forum*, 870: 630 (2016); https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.870.630.
- J. Zhou, J. Yang, Y. Ye, and G. Dai, Proc. International Conference on Advanced Technology of Design and Manufacture (November 23-25, 2010) (Beijing: IET: 2010), p. 28; https://doi.org/10.1049/cp.2010.1254.
- V. Poznyakov, L. Markashova, O. Berdnikova, and T. Alekseienko, S. Zhdanov, Materials Science Forum, 927: 29 (2018); https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.927.29.
- L. Markashova, O. Berdnikova, A. Bernatskyi, M. Iurzhenko, and V. Sydorets, Proc. Young Scientists Forum on Applied Physics and Engineering (October 17-20, 2017) (Lviv: IEEE: 2017), p. 88; https://doi.org/10.1109/YSF.2017.8126596.
- 9. B. Acherjee, *Optics & Laser Technology*, **99**: 60 (2018); https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.09.038.
- F. Liu, X. Yu, C. Huang, L. He, Y. Chen, and W. Bu, J. Wuhan Univ. Technology-Mat. Sci. Edit., 30, No. 4: 827 (2015); https://doi.org/10.1007/s11595-015-1236-0.
- F. Farrokhi, J. Siltanen, and A. Salminen, Journal of Manufacturing Science and Engineering, 137, No. 6: 061012 (2015); https://doi.org/10.1115/1.4030177.
- M. Rossini, P. R. Spena, L. Cortese, P. Matteis, and D. Firrao, *Materials Science and Engineering: A*, 628: 288 (2015); https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.01.037.
- M. Sokolov, A. Salminen, E. I. Khlusova, M. M. Pronin, M. Golubeva, and M. Kuznetsov, *Physics Procedia*, 78: 255 (2015); https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.11.036.
- X. Cao, P. Wanjara, J. Huang, C. Munro, and A. Nolting, *Materials & Design*, 32, No. 6: 3399 (2011); https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.02.002.
- O. G. Levchenko, A. O. Lukianenko, O. V. Demetska, and O. Yu. Arlamov, Materials Science Forum, 927: 86 (2018); https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.927.86.
- 16. N. Pavlov, A. Kryukov, D. Il'Yaschenko, and D. Chinakhov, *Materials Science Forum*, **906**: 137 (2017);

https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.906.137.

- 17. S. Katayama, *Handbook of Laser Welding Technologies* (Cambridge: Woodhead Publishing Limited: 2013).
- U. Reisgen, I. Krivtsun, B. Gerhards, and A. Zabirov, *Journal of Laser* Applications, 28, No. 2: 022402 (2016); https://doi.org/10.2351/1.4944096.
- 19. V. D. Shelyagin, I. V. Krivtsun, Yu. S. Borisov, V. Yu. Khaskin, T. N. Nabok,

A. V. Siora, A. V. Bernatsky, S. G. Vojnarovich, A. N. Kislitsa, and T. N. Nedej, *Avtomaticheskaya Svarka*, 8: 49 (2005).

- I. Krivtsun, U. Reisgen, O. Semenov, and A. Zabirov, *Journal of Laser Applications*, 28, No. 2: 022406 (2016); https://doi.org/10.2351/1.4943994.
- M. Rethmeier, S. Gook, M. Lammers, and A. Gumenyuk, *Transactions of JWRI*, 27, No. 2: 74 (2009); https://doi.org/10.2207/qjjws.27.74s.
- M. A. Kesse, E. A. Gyasi, and P. Kah, Proc. the 27th International Ocean and Polar Engineering Conference (June 25-30, 2017) (San Francisco: International Society of Offshore and Polar Engineers: 2017), p. 42.
- 23. F. Mirakhorli, X. Cao, X. T. Pham, P. Wanjara, and J. L. Fihey, *Materials Science Forum*, 879: 1305 (2017);
- https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.879.1305. 24. F. Farrokhi, R. M. Larsen, and M. Kristiansen, **89**: 49 (2017); https://doi.org/10.1016/j.phpro.2017.08.019.
- X. Cao, P. Wanjara, J. Huang, C. Munro, and A. Nolting, *Materials & Design*, 32, No. 6: 3399 (2011); https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.02.002.
- 26. A. Kurc-Lisiecka and A. Lisiecki, *Materiali in Tehnologije*, **51**, No. 7: 199 (2017); https://doi.org/0.1515/amm-2017-0253.
- W. Guo, J. A. Francis, L. Li, A. N. Vasileiou, D. Crowther, and A. Thompson, *Materials Science and Technology*, 32, No. 14: 1449 (2016); https://doi.org/10.1080/02670836.2016.1175687.
- L. Markashova, O. Berdnikova, T. Alekseienko, A. Bernatskyi, and V. Sydorets, Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings (Eds. A. D. Pogrebnjak and V. Novosad) (Singapore: Springer: 2019), p. 119; https://doi.org/10.1007/978-981-13-6133-3_12.
- V. Yerofeyev, R. Logvinov, V. Nesterenkov, and A. Mazo, *Welding Interna*tional, 28: 557 (2014); https://doi.org/10.1080/09507116.2013.840042.
- A. Unt, I. Poutiainen, S. Grünenwald, M. Sokolov, and A. Salminen, *Applied Sciences*, 7, No. 12: 1276 (2017); https://doi.org/10.3390/app7121276.
- I. L. Semenov, I. V. Krivtsun, and U. Reisgen, Journal of Physics D: Applied Physics, 49, No. 10: 105204 (2016); https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/10/105204.
- D. Chinakhov, E. Chinakhova, S. Grichin, and Y. Gotovschik, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 125: 012013 (2016); https://doi.org/10.1088/1757-899X/125/1/012013.
- D. Chinakhov and E. Agrenich, *Materials Science Forum*, 575: 833 (2008); https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.575-578.833.
- H. Alipooramirabad, R. Ghomashchi, A. Paradowska, and M. Reid, Journal of Materials Processing Technology, 231: 456 (2016); https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.01.020.
- H. Alipooramirabad, A. Paradowska, R. Ghomashchi, and M. Reid, Journal of Manufacturing Processes, 28: 70 (2017); https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2017.04.030.
- J. C. F. Jorge, J. L. D. Monteiro, A. J. de Carvalho Gomes, I. de Souza Bott, L. F. G. de Souza, M. C. Mendes, and L. S. Araújo, *Journal of Materials Research and Technology*, 8, Iss. 1: 561 (2019); https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.05.007.

© 2020 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 42.40.Ht, 42.62.Cf, 61.41.+e, 68.37.Ps, 81.16.Nd, 82.35.-x, 83.80.-k

Металева репліка поверхні наноструктурного темплату як інструмент «розумного» текстилю

М. Ю. Барабаш¹, Н. П. Супрун², Д. О. Гринько¹, А. А. Колесніченко¹, Д. С. Леонов¹, С. О. Сперкач¹

¹Технічний центр НАН України, вул. Покровська, 13, 04070 Київ, Україна ²Київський національний університет технологій та дизайну, вул. Немировича-Данченка, 2, 01011 Київ, Україна

Метою роботи є встановлення можливості використання методики тиражування поверхні наноструктурованих темплатів як інструменту «розумного» текстилю. Протестовано тиражування найпростіших нанооб'єктів — 2D-наноструктур золото-аморфний молекулярний напівпровідник (АМН) литвом пластмаси під тиском з темплатних оригіналів. Завдання розробки процесу структурного фарбування текстилю за допомогою нанотехнологій у процесах наноімпринту чи крейзоутворення є актуальним. В процесі розробки були одержані зразки ґратниць площею близько 5 см² з періодом біля 700 нм за допомогою електростатичного темплату створеного у голографічній літографії в зустрічних пучках. Поверхню темплату металізували золотом за допомогою термічного випаровування у вакуумі. Репліки ґратниць одержали методами ґальванопластики. Формотворні поверхні ливарних форм репліки у вигляді твердого поверхневого шару товщиною у 150 мкм вирощували зі стопу Ni-Co. Надалі нарощування репліки ніклем продовжували в іншій ванні до товщини у 2 мм.

The purpose of the work is to establish the possibility of using the technique of replicating the nanostructured-templates' surface as a tool for 'smart' textiles. The replication of the simplest nanoobjects—2Dnanostructures of gold-amorphous molecular semiconductor (AMS) by injection moulding of plastic from a template sample is tested. The task of developing the textiles' structural dyeing method using nanotechnology in the processes of nanoimprint or crazing is relevant. The developed lattice samples with an area of about 5 cm² and a period of about 700 nm are made using an electrostatic template created by holographic lithography in counter beams. The surface of the template is metallized with gold by

345

thermal evaporation in a vacuum. Replicas of the lattice are obtained by electroforming. The mould-forming surfaces of the casting replicas are deposited from Ni–Co alloy as a solid surface layer with thickness of 150 μ m. Subsequently, the upgrading of replica surface by nickel is continued in another bath to a thickness of 2 mm.

Цель работы — установление возможности использования методики тиражирования поверхности наноструктурированных темплатов в качестве инструмента «умного» текстиля. Протестировано тиражирование простейших нанообъектов — 2*D*-наноструктур золото-аморфный молекулярный полупроводник (АМН) литьём пластмассы под давлением с темплатного оригинала. Задача разработки процесса структурного окрашивания текстиля с помощью нанотехнологий в процессах наноимпринта или крейзообразования является актуальной. В процессе разработки были получены образцы решётки площадью около 5 см² с периодом около 700 нм с помощью электростатического темплата, созданного в голографической литографии во встречных пучках. Поверхность темплата металлизировали золотом с помощью термического испарения в вакууме. Реплики решётки получили методами гальванопластики. Формообразующие поверхности литьевых форм реплики в виде твёрдого поверхностного слоя толщиной 150 мкм выращивали из сплава Ni-Co. В дальнейшем наращивание реплики никелем продолжали в другой ванне до толщины 2 мм.

Ключові слова: темплати, наноімпринт, крейзоутворення, тиражування, аморфний молекулярний напівпровідник, полівінкарбазол, ґальванопластика.

Key words: template, nanoimprint, crazing-decoration, replication, amorphous molecular semiconductor, polyvincarbazole.

Ключевые слова: темплаты, наноимпринт, крейзообразование, тиражирование, аморфный молекулярный полупроводник, поливинкарбазол.

(Отримано 3 червня 2020 р.; після доопрацювання — 15 червня 2020 р.)

1. ВСТУП

Вироби з нанорельєфом можуть знайти численні масові застосування в оптоелектроніці, приладобудуванні інфрачервоних і мікромеханічних пристроїв, сенсориці, оптичній і інфрачервоній спектроскопії, сонячній енергетиці й у нанотехнології текстильного виробництва [1, 2]. Для масово тиражованих нанооб'єктів істотною характеристикою є вартість при забезпеченні необхідних функціональних характеристик. Процес створення структури на поверхні текстилю під тиском є одним з ефективних способів масового тиражування. Він з успіхом також використовується у виробництві оптичних дисків, захисних голограм, цінних паперів. Вартість об'єктів, що тиражують, визначається вартістю форми для лиття й обсягом тиражу.

При тиражуванні нанооб'єктів істотним стає урахування низки чинників [3, 4], впливом яких при виготовленні звичайних деталів машинобудування [5–8] часто нехтують або враховують спрощено.

Сучасні нанотехнології надають розробникам безліч нових метод зміни візуально сприятливого забарвлення (кольору) предметів і різноманітних поверхонь. Для цього все більше використовують «розумний» текстиль і одяг з новими ефектами, які мають принципово нові властивості та можливості у порівнянні з традиційними тканинами. «Розумні» тканини здатні фіксувати дані про стан людського організму, про навколишнє середовище, змінювати колір, світитися, трансформувати рисунок.

2. МАТЕРІЯЛИ ТА МЕТОДИ

Для копіювання нанорельєфу форми литвом необхідно подолати тиск під викривленою поверхнею розтопленого полімеру з радіюсом кривини, що знаходиться в нанометровому діяпазоні, і забезпечити перетікання в'язкого полімеру у вузьких каналах форми. Для цього доводиться використовувати тиск близько 10^8 H/m^2 . У процесі литва під тиском відбувається об'ємна усадка полімеру в результаті ущільнення топології молекулярних ланцюгів, перебігу хемічних реакцій і теплового розширення як пластмаси, так і формотворної поверхні. Для контролю цих чинників необхідно будувати тривимірні моделі течії, розширення й усадки полімеру, які уможливлять проєктувати формотворну поверхню форми для литва.

Ефективною методою виготовлення формотворних поверхонь є копіювання ориґіналу методою ґальванопластики. Метода застосовна тільки до ориґіналів із геометрією поверхні, що забезпечує рознімання деталів після нарощування металу. Ця принципова особливість враховується при конструюванні форми у вигляді особливого розташування поверхонь розніму. Проте точність копіювання поверхні методою ґальванопластики ймовірно лімітується процесами дефектоутворення на міжкристалітних межах межі провідна формотворна поверхня-електроліт і може мати порядок одиниць нанометрів. Для точности копіювання важливим є спосіб виготовлення електропровідного шару на поверхні ориґіналу. Істотним є й механічне внутрішнє напруження в нарощуваному металі, що приводить до деформації як ориґіналу, так і формотворної поверхні при нарощуванні шару металу.

Навіть простий перелік проблем забезпечення точности при

тиражуванні нанооб'єктів литтям полімерів під тиском показує складність і багатогранність технології.

В Україні розроблено [5, 6] технологію виготовлення формотворних і прес-форм методою ґальванопластики ніклем і стопом нікель-кобальт, що багато десятиліть успішно експлуатується в точному промисловому виробництві. Також в експлуатації є сучасні літійові машини із зусиллям змикання більше 200 Т. Ця технологія є і після невеликої модифікації здатна забезпечити масове тиражування нанооб'єктів.

Просту оцінку точности та рівня складности проблем, що виникають при використанні цієї технології для тиражування нанооб'єктів, може бути проведено шляхом виготовлення та безпосереднього тестування простих одновимірних періодичних структур. Певний інтерес викликають оцінка оптичних властивостей і морфології поверхні простих нанооб'єктів — 1D-наноструктур золото-полімер, одержаних методою лиття пластмаси під тиском з темплатних ориґіналів із наступним термічним напорошенням золота у вакуумі [9].

Ориґінали ґратниць площею близько 5 см² із періодом біля 700 нм виготовлено безпосереднім формуванням методою електростатичного темплату при голографічній експозиції в зустрічних пучках. Для металізації поверхні використовували термічне випаровування золота у вакуумі. Формотворні поверхні літійових форм виготовлено методою ґальванопластики з сульфаматних електролітів. Твердий поверхневий шар формотворного деталю форми товщиною у 150 мкм вирощували зі стопу Ni-Co; потім нарощування деталю ніклем продовжували в іншій ванні до товщини у 2 мм.



Рис. 1. Морфологія формотворної поверхні форми: a — зображення поверхні полімерного шару темплату; δ — зображення металевої репліки цього темплату.¹

Ґратниці тиражували литтям прозорого полікарбонату на літійовій машині DEMAG-430 (Німеччина) при зусиллі змикання у 100 Т. Для одержання метал-діелектричних структур використовували термічне випаровування та конденсацію золота у вакуумі. Для конденсації золота на бічних гранях рельєфу напорошення проводили під кутом у 6° до поверхні полімерної ґратниці.

Морфологію поверхні досліджували методою сканувальної атомно-силової мікроскопії за допомогою кремнійового зонда з радіюсом заокруглення у 10 нм в режимі періодичного контакту з поверхнею на приладі FemtoScan. Спектри пропускання виготовлених ґратниць реєстрували на спектрофотометрі Unico. Морфологія поверхні та рівень дефектности формотворної поверхні (після тиражування) можуть бути оцінені із загального плану, наведеного на рис. 1. Площа дефектів складає менше 1% поверхні.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Рельєфи формотворної поверхні полімерних тиражованих деталів і поверхні після напорошення золота наведено на рис. 2. Для зручности порівняння профіль формотворної поверхні форми відображено в інвертованому вигляді. Зареєстровані незначні відмінності формотворної та полімерної копій можна віднести до одиничних дефектів і забруднень. Методика цілком надійно й адекватно технології уможливлює виміряти товщину й особливості розташування золота у зразках, що відповідають кривим 3 і 4 на рис. 2. В межах точности мірянь при використанні зонда з ра-



Рис. 2. Профілі поверхні нанооб'єктів: 1 — формотворної (інвертований); 2 — полімерної копії; 3 і 4 — полімерних копій після напорошення шару золота (3 — товщиною біля 15 нм на бічні поверхні рельєфу і 4 — після рівномірного покриття всіх поверхонь шаром завтовшки близько 40 нм).²

діюсом заокруглення у 10 нм відмінності між формотворною та полімерними копіями зареєструвати не вдалося.

Слід зазначити, що діелектричний профіль структури 3 на рис. 2 може бути використаний для виготовлення металдіелектричних структур з подвоєною просторовою частотою (в нашому випадку період — біля 350 нм) за рахунок нанесення ме-



Рис. 3. Спектри екстинкції 1*D*-наноструктур: II — вектор напружености електричного поля паралельний створюваним ґратницям; *L* — перпендикулярний.³



Рис. 4. Спектри екстинкції 2D-наноструктур трапецієподібного профілю, що вкриті шаром золота товщиною у 40 нм, залежно від кута падіння. Кут падіння в ґрадусах наведено біля відповідних спектрів.⁴

талевого шару переважно на похилі бокові поверхні профілю.

Спектри пропускання виготовлених наноструктур, яких наведено на рис. 3, 4, якісно відповідають існуючим уявленням [10, 11, 12] про дифракцію світла на одновимірних металдіелектричних структурах.

Край поглинання полікарбонату становить 345 нм. Екстремуми пропускання при 510 нм можна віднести до локальних плазмонів у наночастинках острівцевого золота. Екстремуми при 800 нм і 700 нм відповідають поверхневим плазмонам-поляритонам, локалізованим переважно на межі золото-полімер. Екстремуми в області 600 нм можуть бути віднесені до збуджень, локалізованих переважно на межі золото-повітря.

Порівнюючи спектри екстинкції трапецієподібних профілів із періодом у 700 нм і синусоподібної ґратниці з періодом у 1200 нм, бачимо, що для останньої моди 350–380 нм відсутні. Слід зазначити, що в спектрах екстинкції структур з трапецієподібним профілем присутні також і більш високі просторові частоти, що відповідають за екстремуми при 350–380 нм. Їх можна зв'язати із плазмонами на бокових стінках трапецієподібного профілю.

Залежності спектрів екстинкції від кута падіння більш складні. В них проявляється ще одна мода із максимумом при 640– 680 нм, що залежить від кута падіння, яка при нормальному падінні є антисиметричною в центрі Бріллюенової зони і не збуджується [13].

Слід зазначити, що в роботах [13, 14] наведено результати моделювання планарних метал-діелектричних структур. Одержані нами метал-діелектричні структури, яких наведено, зокрема, на рис. 4, лише в першому наближенні можуть розглядатися як планарні. Моделювання таких структур методами Ґрінових функцій [15], можливо, виявиться більш продуктивним.

Розроблені керовані темплати на основі АМН уможливлюють вирішувати завдання практичного управління електромагнетним випроміненням за допомогою нанотехнологій у текстильній промисловості з використанням процесу колірування (фарбування та друкування волокнистих матеріялів), наприклад у процесі крейзоутворення. Терміном крейзоутворення позначають явище утворення мікропорожнин і нанопор у полімерній матриці в процесі деформування полімеру в адсорбційно-активних рідких середовищах. Під час деформування волокна виникає система мікротріщин і нанопор, яка безперервно заповнюється навколишнім рідким середовищем, забезпечуючи тим самим можливість введення у структуру полімеру будь-яких несумісних з ним низькомолекулярних сполук і їх рівномірний розподіл у полімерній матриці (рис. 5). Фіксація модифікованої добавки здійснюється шляхом механічного захоплення низькомолекулярної компонен-



Рис. 5. Ділянки напруженого стану поліефірного волокна: (a) І — зародження крезів, ІІ — ріст, ІІІ — поширення крезів, ІV — формування фібрилярної структури волокна, стінки тріщини, тріщина, тяжі; (б) 1 — утворення крезів, 2, 3 — ріст з подальшим розривом.⁵



Рис. 6. Технологія наноімпринт-літографії [16]. Відтворення мікроструктури крила: a — накладення полімерної плівки на підкладинку з нанорозмірними тріщинами; δ — розм'якшення матеріялу та вдавлювання його у пори; c — охолодження з відділенням полімерної плівки від матриці; ∂ , e — накладення горизонтальної сили для остаточного формування структури.⁶

ти завдяки співмірності його молекулярних розмірів із розмірами пор у структурі волокна. Поверхня полімеру може бути структурованою за допомогою темплату. Уявляється можливим використовувати технологію наноімпринт-літографії (рис. 6). У ній використовується полімер, який за певних температури та тиску (тобто в тих умовах, коли полімер переходить у в'язко-плинний стан) «заганяли» в упорядковані тріщини матриці, а потім охолоджувався.

Утворена полімерна плівка, яка відокремлюється від матриці за рахунок накладення одночасно вертикальної та латеральної (спрямованої у бік) сил. У результаті одержано структуру, оптичні властивості якої виявилися близькими до природнього аналогу. Матриця може бути створена у результаті тиражування темплату.

Для копіювання нанорельєфу форми литвом необхідно подолати тиск під викривленою поверхнею розтопленого полімеру з радіюсом кривини, що знаходиться в нанометровому діяпазоні, та забезпечити перетікання в'язкого полімеру у вузьких каналах форми. Для цього доводиться використовувати тиск близько 10^8 н/м². У процесі лиття під тиском відбувається об'ємна усадка полімеру в результаті ущільнення топології молекулярних ланцюгів, перебігу хемічних реакцій і теплового розширення як пластмаси, так і формотворної поверхні. Для контролю цих чинників необхідно будувати тривимірні моделі течії, розширення й усадки полімеру, які уможливлять проєктувати формотворну поверхню форми для литва.

4. ВИСНОВКИ

Протестовано методики тиражування найпростіших нанооб'єктів, — 1*D*-наноструктур золото-полімер, — литтям пластмаси під тиском з темплатних ориґіналів. Виготовлено структури з періодом близько 700 нм. Методою сканувальної силової мікроскопії в межах точности мірянь у 10 нм ріжниці між формотворною та полімерними копіями зареєструвати не вдалося. Наявні промислові технології виготовлення формотворних ґальванопластикою та тиражування литтям пластмаси під тиском в цілому є прийнятними для масового тиражування рельєфних наноструктур з періодом у 400–700 нм і точністю відтворення рельєфу близько 10 нм.

Ефективною методою виготовлення формотворних поверхонь є копіювання ориґіналу методою ґальванопластики. Метода застосовна тільки до ориґіналів із геометрією поверхні, що забезпечує рознімання деталів після нарощування металу. Ця принципова особливість враховується при конструюванні форми у вигляді особливого розташування поверхонь розніму. Проте точність копіювання поверхні методою ґальванопластики ймовірно лімітується процесами дефектоутворення на міжкристалітних межах межі провідна формотворна поверхня-електроліт і може мати порядок одиниць нанометрів.

Для точности копіювання важливим є спосіб виготовлення електропровідного шару на поверхні ориґіналу. Істотним є й механічне внутрішнє напруження в нарощуваному металі, що приводить до деформації як ориґіналу, так і формотворної поверхні при нарощуванні шару металу. Навіть простий перелік проблем забезпечення точности при тиражуванні нанооб'єктів литтям полімерів під тиском показує складність і багатогранність технології.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

- 1. M. J. Weber, *Handbook of Optical Materials* (Boca Raton-London-New York-Washington, D.C: CRC PRESS: 2003).
- 2. *Физический энциклопедический словарь* (Ред. А. М. Прохоров) (Москва: Советская энциклопедия: 1984).
- 3. Д. А. Гринько, Реєстрація, зберігання і обробка даних, 1, № 1: 14 (1999).
- 4. А. А. Крючин, И. А. Косско, С. А. Фирстов, С. Н. Дуб, Д. А. Гринько, *Реєстрація, зберігання і обробка даних*, **3**, № 2: 3 (2001).
- 5. Б. М. Брайнман, Гальванопластика в промышленности (Москва: НДНТП им. Дзержинского: 1978), с. 82.
- 6. Б. М. Брайнман, *Передовой производственный опыт* (Москва: ЦНИИТИ Легмаш: 1984), вып. 1, с. 7.
- 7. Г. А. Садаков, Гальванопластика (Москва: Машиностроение: 1987).
- 8. Г. Менгес, В. Микаэли, П. Морен, *Как делать литьевые формы* (Санкт-Петербург: Издат. «Профессия»: 2007) (пер. с англ.).
- Д. А. Гринько, Ю. М. Барабаш, Е. В. Свеженцова, III Міжнародна наукова конференція «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- і наноструктур»: Зб. наук. праць НФТЦ МОН та НАН України (Харків: 2009), с. 310.
- 10. М. Ю. Барабаш, А. А. Колесніченко, Д. С. Леонов, *Наносистеми, наноматеріали,* нанотехнології, **15**, вип. 4: 781 (2017).
- M. Yu. Barabash, E. L. Martynchuk, and E. S. Zhitlukhina, 'XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar Spectroscopy of Molecules and Crystals' (September 27-October 4, 2015, Chynadiyovo) (Uzhhorod: 2015), p. 260.
- М. Yu. Barabash, G. G. Vlaykov, D. A. Grynko, and E. L. Martynchuk, XIV Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок і наноструктур (20-25 травня 2013, Івано-Франківськ) (Івано-Франківськ: 2013), с. 113.
- М. Ю. Барабаш, Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, 7, вип.
 2: 403 (2009).
- 14. M. Yu. Barabash, Journal of Nano- and Electronic Physics, 6, No. 1: 01010(3pp) (2014).
- 15. Y. V. Demidenko, S. V. Kriuchenko, and V. Z. Lozovski, *Surf. Sci.*, **338**: 283 (1995).
- 16. S. V. Sreenivasan, Microsystems & Nanoengineering, 3: 17075 (2017); doi:10.1038/micronano.2017.75.

354

REFERENCES

- 1. M. J. Weber, *Handbook of Optical Materials* (Boca Raton-London-New York-Washington, D.C: CRC PRESS: 2003).
- 2. *Fizicheskiy Ehntsiklopedicheskiy Slovar*' (Ed. A. M. Prokhorov) (Moscow: Sovetskaya Ehntsiklopediya: 1984) (in Russian).
- 3. D. A. Grynko, *Reyestratsiya, Zberigannya i Obrobka Danykh*, 1, No. 1: 14 (1999) (in Ukrainian).
- 4. A. A. Kryuchin, I. A. Kossko, S. A. Firstov, S. N. Dub, and D. A. Grinko, Reyestratsiya, Zberigannya i Obrobka Danykh, 3, No. 2: 3 (2001) (in Russian).
- 5. B. M. Braynman, *Gal'vanoplastika v Promyshlennosti* (Moscow: NDNTP im. Dzerzhinskogo: 1978), p. 82 (in Russian).
- 6. B. M. Braynman, *Peredovoy Proizvodstvennyy Opyt* (Moscow: CNIITI Legmash: 1984), No. 1: p. 7.
- 7. G. A. Sadakov, *Gal'vanoplastika* (Moscow: Mashinostroenie: 1987) (in Russian).
- 8. G. Menges, W. Michaeli, and P. Mohren, *Kak Delat' Lit'evye formy* [How to Make Injection Molds] (Sankt-Petersburg: Izdat. 'Professija': 2007) (Russian translation).
- 9. D. A. Grynko, Yu. M. Barabash, and E. V. Svezhentsova, III Mizhnarodna Naukova Konferentsiya 'Fizyko-Khimichni Osnovy Formuvannya i Modyfikatsii Mikro- i Nanostruktur': Zb. Nauk. Prats' NFTTs MON ta NAN Ukrayiny (Kharkiv: 2009), p. 310 (in Russian).
- 10. M. Yu. Barabash, A. A. Kolesnichenko, and D. S. Leonov, *Nanosistemi*, *Nanomateriali*, *Nanotehnologii*, **15**, No. 4: 781 (2017) (in Ukrainian).
- M. Yu. Barabash, E. L. Martynchuk, and E. S. Zhitlukhina, 'XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar Spectroscopy of Molecules and Crystals' (September 27-October 4, 2015, Chynadiyovo) (Uzhhorod: 2015), p. 260.
- M. Yu. Barabash, G. G. Vlaykov, D. A. Grynko, and E. L. Martynchuk, XIV Mizhnarodna Konferentsiya z Fizyky i Tekhnologii Tonkykh Plivok i Nanostruktur (20-25 May 2013, Ivano-Frankivsk) (Ivano-Frankivsk: 2013), p. 113.
- 13. M. Yu. Barabash, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 7, No. 2: 403 (2009) (in Ukrainian).
- 14. M. Yu. Barabash, Journal of Nano- and Electronic Physics, 6, No. 1: 01010(3pp) (2014).
- 15. Y. V. Demidenko, S. V. Kriuchenko, and V. Z. Lozovski, *Surf. Sci.*, **338**: 283 (1995).
- 16. S. V. Sreenivasan, Microsystems & Nanoengineering, 3: 17075 (2017); doi:10.1038/micronano.2017.75.

¹Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,

^{13,} Pokrovska Str.,

UA-04070 Kyiv, Ukraine

²Kyiv National University of Technologies and Design,

^{2,} Nemyrovych-Danchenko Str.,

UA-01011 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Morphology of the form-forming surface of form: a—image of the surface of the polymer layer of the template; δ —image of a metal replica of this template.

 $^{^2}$ Fig. Surface profiles of nanoobjects: 1-forming (inverted); 2-polymer copy; 3 and 4polymer copies after spraying a layer of gold (3-of about 15 nm thick on the side surfaces of the relief, 4—after uniform coverage of all surfaces with a layer of about 40 nm thick). ³ Fig. 3 Extinction spectra of the 1D nanostructures: II—vector of electric field strength

parallel to the generating lattices; L is a perpendicular one. ⁴ Fig. 4. The extinction spectra of the 2D nanostructures of trapezoidal profile covered with a layer of gold with a thickness of 40 nm, depending on the angle of incidence. The angle of incidence in degrees is given near the corresponding spectra. ⁵ Fig. 5. Areas of stress of polyester fibre: (a) I—the origin of crazes, II—growth, III—the

spread of crazes, IV—formation of the fibrillar structure of fibre, cracked walls, cracks, strands; (δ) 1—the formation of crazes, 2, 3—growth followed by a gap. ⁶ Fig. 6. Nanoimprint lithography technology [16]. Reproduction of the microstructure of the

wing: a-application of a polymer film on a substrate with nanosize cracks; δ -softening of the material and pressing it into the pores; e—cooling with separation of the polymer film from the matrix; i, ∂ —the imposition of horizontal force for the final formation of the structure.

PACS numbers: 61.05.cp, 68.37.-d, 68.49.Sf, 68.55.jm, 78.30.-j, 81.15.Cd, 81.15.Gh

Nanosized Structure Formation by Trampoline Ion-Plasma Sputtering

A. M. Gabovich¹, O. Yo. Gudymenko², V. P. Kladko², P. M. Lytvyn², Iu. M. Nasieka², B. M. Romaniuk², V. F. Semeniuk³, N. I. Semeniuk³, V. V. Strelchuk², V. I. Styopkin¹, and V. M. Tkach⁴

¹Institute of Physics, N.A.S. of Ukraine, 46, Nauky Avenue UA-03028 Kyiv, Ukraine
²V. E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, N.A.S. of Ukraine, 41, Nauky Avenue UA-03028 Kyiv, Ukraine
³GreSem Innovation, LLC, 46, Nauky Avenue UA-03028 Kyiv, Ukraine
⁴V. M. Bakul Institute for Superhard Materials, N.A.S. of Ukraine, 2, Avtozavodska Str., UA-04074 Kyiv, Ukraine

The effect of collective trampoline ion-plasma sputtering on the surface properties of metals, insulators, and semiconductors is studied. The structure of the surface, composition and structure of films obtained by trampoline sputtering of various targets (metals, ceramics, silicon and carbon) are studied. The main parameters of the texturing processes and the formation of high-adhesive coatings are determined. As found, the resulting nanoscale surface structure provides extreme-adhesive fabricated films. In addition, the high rate of film deposition during ion-plasma treatment of the surface creates such submicron structures that the obtained dense films contain few defects.

Вивчається ефект колективного батутного йонно-плазмового розпорошення на поверхневі властивості металів, ізоляторів і напівпровідників. Досліджується структура поверхні, склад і структура плівок, одержаних батутним розпорошенням різних цілей (металів, кераміки, кремнію та вуглецю). Визначаються основні параметри процесів текстурування та формування високоадгезійних покриттів. Як було встановлено, одержана наномасштабна структура поверхні забезпечує екстремальну адгезію вироблених плівок. Крім того, висока швидкість осадження плівки під час йонно-плазмового обробляння поверхні створює

357

такі субмікронні структури, що одержані щільні плівки містять мало дефектів.

Изучено влияние коллективного батутного ионно-плазменного распыления на поверхностные свойства металлов, изоляторов и полупроводников. Исследована структура поверхности, состав и структура плёнок, полученных методом батутного распыления различных мишеней (металлов, керамики, кремния и углерода). Определены основные параметры процессов текстурирования и формирования высокоадгезионных покрытий. Как установлено, полученная наномасштабная структура поверхности обеспечивает экстремальную адгезию полученных плёнок. Кроме того, высокая скорость осаждения плёнки при ионноплазменной обработке поверхности создаёт такие субмикронные структуры, что полученные плёнки содержат мало дефектов.

Key words: trampoline sputtering, nanoscale structure, ultrahigh adhesion, nanoclusters.

Ключові слова: батутне розпорошення, наномасштабна структура, надвисока адгезія, нанокластери.

Ключевые слова: батутное распыление, наномасштабная структура, сверхвысокая адгезия, нанокластеры.

(Received 4 December, 2019)

1. INTRODUCTION

During deposition, the initial surface structure is an important factor that affects the physical characteristics of the surface and the properties of the deposited films [1]. Note that the ion-plasma film deposition is always accompanied by a preliminary preparation of the sample surface (see, *e.g.*, [2]). The most effective known methods of surface preparation include heating a sample, processing in glow discharge plasma, bombarding the surface with beams of accelerated inert gas ions. Depending on the density and energy of ion fluxes, the state of the surface after ion bombardment can change significantly.

In gas-discharge systems intended to clean and activate the surface before coating (where the ion current density constitutes several mA/cm^2 and the energy is in the range of hundreds to thousands eV), the sputtering of surface as a result of the ion bombardment leads to its polishing and smoothens the submicron relief.

At ion energies of tens of thousands eV and fluxes of about 10^{19} cm⁻², sputtering by ions of inert gas can lead to the appearance of pyramidal structures of submicron scale on the surface of metal targets [3]. However, such treatment of the surfaces did not result

in practically significant applications.

Technical characteristics of coatings depend both on the preliminary state of the substrate surface and on the parameters of the coating material flow. Fundamental requirements for the quality of functional coatings are as follow: (i) high adhesion of the coating to the base material; (ii) preservation of the multicomponent sputtered material composition; (iii) the absence or, at least, substantial reduction of coating defects. An important factor in obtaining a highquality coating is the high rate of its formation, when the influx of impurities into the coating film is minimized.

In this paper, the authors studied the texturing effects for the surfaces of metals, insulators, and semiconductors when exposed to collective trampoline ion-plasma sputtering found by us recently [4]. In particular, the trampoline sputtering leads to the formation of the surface structure on the target with two characteristic scales: nanoscale patterns (from several to tens of nanometres) and submicron structures (from hundreds to thousands of nanometres). In the case of ion-plasma deposition of films, nanoscale patterns ensure strong adhesion of films to the base and a high rate of film formation. Submicron structures give rise to dense films without defects. This roughness is the reason why there is practically no reflection of light in the visible wavelength range.

Trampoline sputtering leads to the release of the target material mainly in the form of nanoclusters with sizes from several to tens of nanometres. The sizes of the nanoclusters of the sputtered material depend on the trampoline sputtering modes and the type of material. For metals, the sizes of nanoclusters are the smallest, whereas when sputtering ceramics they are the largest. In trampoline sputtering, the film is formed mainly by nanoclusters. Therefore, the film is built essentially from the same material as the target multicomponent material. That is, the material is transferred from the target to the film without changing its composition. Such a nanocluster film emerges at a high speed that is one to two orders of magnitude higher than the film deposition rate for classic cascade sputtering in more traditional magnetron sputtering sources [5].

2. EXPERIMENTAL EQUIPMENT AND RESEARCH METHODS

The experiments were performed on the equipment [4], in which the ion-plasma flow with a density of up to 50 mA/cm^2 and with energy of up to 30 eV is created by a helicon source. If a negative potential up to 700 eV was applied to the sample holder, it is possible to increase the energy of ions that bombard the sample with practically unchanged plasma parameters in the region of plasma flow genera-

tion. Such conditions allow us to study the effects associated with the formation of structures during the trampoline sputtering with varying ion energy but for other characteristics of ion-plasma flow being fixed.

The surface morphology of the targets after the treatment, the structure and composition of films formed by the trampoline sputtering were studied using scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), x-ray diffraction, Raman spectroscopy, secondary ion mass spectroscopy (SIMS) and energy-dispersion analysis. The parameters of the ion-plasma flow were controlled by measuring the ion current to the sample holder and the radio frequency (RF) power at a frequency of 13.56 MHz absorbed in helicon-discharge plasma.

3. EXPERIMENTAL RESULTS

The trampoline sputtering demonstrates a threshold character and occurs when the ion current density on the j^+ sample exceeds about 10 mA/cm², and the ion energy E_i exceeds about 70–100 eV [4]. Nanoscale structures were formed more efficiently near the threshold values of the ion-plasma flow parameters. The surface structure depends on the initial state of the surface associated with its previous processing. At short exposure times, the pyramidal patterns of the nanostructure arise predominately in the regions of residual surface inhomogeneities. Figure 1 presents SEM micrographs of the surface of the single-crystal silicon wafers that were cut off by a



Fig. 1. SEM micrographs of the surface of single-crystal silicon wafers. $j^{\dagger} = 15 \text{ mA/cm}^2$, $E_i = 200 \text{ eV}$ (see explanations in the text). The exposure times are 0.5 min (a), 1 min (b), 5 min (c).



Fig. 2. SEM micrographs of the surface of single-crystal silicon wafers at various parameters of the trampoline sputtering (see the text).

diamond wire and underwent preliminary plasma-chemical etching to remove the defective layer. In Figure 1, a, b, c, the textures are shown obtained by increasing (from left to right) the ion bombardment fluence. In Figure 2, a, b, two texture scales are clearly visible, namely, nanoscale and submicron ones. With the intensification of the trampoline sputtering process, the texture changes, and the nanoscale structure appears as a modulation of the submicron structure.

In accordance with the previously mentioned, the trampoline sputtering occurs if the ion current density exceeds the threshold value j_{thr}^{+} . The appearance of the resulting texture is practically independent of the current density, but is determined by the temperature of the sample and the ion energy in the flow.

In Figure 2, *a*, *c*, the transformation of the single-crystal silicon texture is shown for various sputtering parameters (sample temperature, ions energy). The depth of texturing significantly exceeds the typical lateral size of the structure and equals to $1-2 \mu m$. Thus, it is possible to control the size, shape and depth of the resulting texture by changing the temperature of the sample and the ion energy in the ion-plasma flow.

It should be also noted that the nature of the trampoline-induced structure of silicon depends on the type and degree of Si doping. The micrograph of Fig. 3 shows the texture of the single-crystal silicon samples with (i) a hole conductivity of 4.5 Ohm cm (a) and (ii) an electronic conductivity of 0.002 Ohm cm (b).

An increase in the energy of ions and an increase in the initial temperature of copper samples significantly affect the texture of the latter. A change in the texture scale in the submicron range



Fig. 3. SEM micrographs of the surface of single-crystal Si wafers of the trademarks KDB-4.5 (a) and KEM-0.002 (b) after a simultaneous trampoline sputtering.



Fig. 4. Photographs of copper samples before and after trampoline sputtering.

leads to a change in the colour of the copper sample from natural red to brown and black. Figure 4 shows photographs of polished copper samples with a diameter of 30 mm and a thickness of 3 mm, being of different colours. The transition from brown to black colour can be obtained either by increasing the ion energy in the plasma stream from 300 to 500 eV or by preheating the sample to 100° C without changing the ion energy. SEM micrographs of the surface structure of the same copper samples as in Fig. 4 are shown in Fig. 5.

To exclude any connection of the black colour of the copper sample to a possible oxidation of its surface, studies of the Raman spectra were performed. In order to do this, the sample was placed on the radial boundary of the ion-plasma flow in the non-uniform treatment zone. The results representing the surface composition of the sample using Raman spectroscopy are shown in Fig. 6.

The measurements showed that, on the reverse, intact side of the



Fig. 5. SEM micrographs of the of copper sample surfaces at different values of the bombarding ion energy and the initial temperature, (a) corresponds to the red copper, (b) corresponds to the brown copper, whereas (c) and (d) represent the black copper.



Fig. 6. Raman spectra of the copper sample surface.

sample, lines corresponding to copper oxides are present in the Raman spectrum.

On the side of the sample, which had been exposed to the ion flow in the trampoline sputtering regime, the intensity of lines due to copper oxides sharply decreases, approaching zero in the area of black copper while passing from a light-coloured sample to a blackcoloured one. The colour change of a copper sample during ion364

plasma treatment is associated with the submicron surface structure with its size of the order of the visible light wavelength. This pattern is formed by trampoline sputtering along with the nanosize one.

The quality of functional coatings is determined by the state of the wafer surface, and its composition, and the structure of particles in the flow of a coating material. Trampoline sputtering leads to the nanoscale texturing of the wafer surface. We surmise that the ejection of the material during trampoline sputtering is due to the emission of not only individual atoms, but also the nanoscale clusters. This assumption supported by high trampoline sputtering coefficients [4], which are two orders of magnitude higher than the coefficients of a classical cascade sputtering [3]. Experiments on the formation of coatings during trampoline sputtering of targets from various materials confirm this assumption.

The composition and structure of films, which were formed during trampoline sputtering of pyrolytic graphite and such multicomponent materials as chromium-nickel stainless steel, perovskite ceramics, and highly-doped silicon, were also studied.

Figure 7 shows AFM images of the stainless steel (a) and perovskite ceramics (b) samples. These AFM images show that films during trampoline sputtering of materials are formed from nanoscale clusters. The size of those clusters lies within 9 nm with a root mean square roughness (RMS) of 0.37 nm for stainless steel and within 48 nm with RMS = 2.35 nm for the perovskite ceramics.

The formation of films from nanoclusters of the target material makes it possible to preserve the multicomponent composition of the target in the obtained film. This is confirmed by the results of the energy dispersive analysis of the film and target compositions, which is shown in the Table in Fig. 8.

Trampoline sputtering of highly doped silicon of the trademark KEM-0.002 also ensures the preservation in the film of a dopant As. This is confirmed by the data in Fig. 9, which show the results of measuring the composition of the ceramics target and the deposited film, carried out using the method of mass spectrometry of secondary ions.

Raman spectroscopy studies showed that the trampoline sputtering transforms the pyrolytic graphite into a carbon composite, which contains structures with sp^3 hybridization, amorphous and clustered crystalline graphite with the structural fragments up to 5-9 nm (Fig. 10).

Note that in the plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD) of silicon onto a stainless steel wafer with a surface, which was nanostructured by means of the trampoline sputtering, the films with a nanoscale structure were also formed. This is testi-



Fig. 7. AFM images of stainless steel films (a) and perovskite ceramics (b) formed by trampoline sputtering.

Perovskite La _{0.56} Li _{0.33} TiO ₃					
Target			Film		
Element	weight %	atom %	Element	weight %	atom %
OK	37.41	73.33	OK	33.16	70.41
Ti <i>K</i>	29.23	19.14	Ti <i>K</i>	25.85	18.33
La <i>L</i>	33.35	7.53	La <i>L</i>	39.71	9.71

Fig. 8. The compositions of the perovskite ceramics target and the film formed by the trampoline sputtering.

fied by the data of x-ray diffraction analysis presented in Fig. 11. The size of the coherent scattering regions is 2.1 nm.

The nanoscale structure of the substrate surface creates the conditions for a strong adhesion, in particular, when sputtering complex composite materials. Namely, to make lithium-ion batteries (LIB), one needs to fabricate silicon composite anodes on a structured foil (current collector) [6, 7]. In particular, copper is a typical material if a strong enough adhesion is ensured [8, 9]. However, this goal is not easy to achieve. As shown in SEM micrographs of Fig. 12, a, the necessary adhesion, which ensures the preservation of the electrode during LIB cycling, occurs only if the copper foil surface is properly textured at the nanoscale. We emphasize that



Fig. 9. The composition of the target (a) and the film (b) of highly doped silicon.



Fig. 10. Raman spectra of carbon structures formed by trampoline sputtering of the pyrolytic graphite.

this advantageous texturing was obtained only in the collective trampoline regime.



Fig. 11. Diffraction patterns of a nanocrystalline silicon film formed in the PECVD process on a nanostructured surface exposed to the trampoline sputtering (black curve) and the back of the sample (red curve).

The surface view of silicon composite film 8 μ m thick is presented on the left side of Fig. 12, b. If the structure of foil surface becomes such as in Fig. 12, c (for example, it may happen due to the overheating of the foil during trampoline texturing), the composite anode material peels off already during the formation of the LIB anode. This situation corresponds to that shown on the right side of Fig. 12, b. In this case, the deposition rate of the silicon composite anode material is reduced by 70%. The same effects are observed during the fabrication of a silicon composite anode on an unstructured copper foil.

The strong adhesion of the silicon composite film to the copper foil is confirmed by the fact that the integrity of the anode is maintained after 300 + LIB cycles for the anode, in which the active silicon fraction exceeds 50%. Such an anode increases its volume by more than 1.5 times during lithiation. Despite the increase in the linear dimensions of the anode structure by almost 15%, its integrity is maintained during the LIB cycling due to strong adhesion.

We studied the adhesion of the silicon composite 8 μ m thick to a copper foil 20 μ m thick. The tests were carried out by repetitive bending of the sample by 90° until it broke. Actually, the structure of the 'foil plus silicon composite film' broke after 94 bending cycles. At the kink, there were no signs of peeling of film from the substrate.

SEM micrograph of fracture is shown in Fig. 13, where the presence of a transition layer up to 2 μ m thick is visible in the structure of a copper foil. Such a thickness of the transition layer is con-



Fig. 12. SEM micrographs of the nanoscale (a) and submicron (c) surface structures of the copper foil after trampoline texturing. Photo of a silicon composite film is demonstrated in panel (b).



Fig. 13. SEM microphotograph of fractured structure consisting of the copper foil 20 μ m thick (the structure is seen within the cursors) and the silicon composite film 8 μ m thick.

sistent with the data of Fig. 2, where the depth of the texture after the trampoline sputtering constitutes about 2 μ m.

Trampoline texturing eliminates strains that occur under the damaged layer when the silicon ingot is cut into wafers. Figure 14 shows a SEM photomicrograph, in which the localization of the strained zone is visible as a bright band under the dark zone of the



Fig. 14. SEM micrograph of the cleavage of a silicon wafer cut by a diamond wire.



Fig. 15. SEM micrograph of the silicon wafer cleavage cut by a diamond wire after the damaged layer is removed by plasma chemical etching, and the trampoline texturing occurred.

damaged layer of about 4 µm thick.

After eliminating the damaged layer and trampoline texturing of the surface, there are practically no strained areas in the bulk of the silicon wafer, as is visible in Fig. 15. Strains relax in the surface region of the microtexture with a thickness of less than 2 μ m.

4. DISCUSSION OF THE RESULTS

Experimental results show that, as a consequence of the trampoline sputtering of solid surfaces, two kinds of structures are formed. They are nanoscale and submicron structures patterns, strongly dependent on the parameters of the processes. However, the very appearance of the surface structure induced by the trampoline sputtering turned out to be universal and observed regardless of the type of material. In particular, it was found for metals, semiconductors, and oxide ceramics. For different materials, the characteristic sizes of nanoscale structures (from several to tens of nanometres) are different and depend on the fabrication conditions. Submicron structures can range in size from hundreds to thousands of nanometres.

Nanoscale structures ensure strong adhesion of films to the substrate during the formation of coatings from materials whatever their varying physical characteristics. It is important that high adhesion can be achieved without the application of transitional matching layers. The totality of measurements suggests the conclusion that the initial nanoscale texturing of the surface substantially modifies well-known elementary processes (such as secondary ion or electron emission) determining the substantial stages of the surface structure formation. The surface, severely distorted by the trampoline sputtering, remembers its modified state. This phenomenon makes the trampoline sputtering even more promising from the technological point of view in addition to its advantageously high productivity in target sputtering [4].

Nanosized structuring during trampoline sputtering creates the conditions for the formation of nanostructured coatings during subsequent film deposition in PVD and PECVD processes. In experiments on the formation of coatings on nanostructured surfaces, the rate of PVD and PECVD of the film deposition processes increased by 50-70% as compared with the rate of deposition on unstructured surfaces.

The submicron structure of the sample surface formed by the trampoline sputtering ensures the creation of dense defect-free films. Submicron patterns ensure conditions under which there is practically no reflection of light from such a surface in the visible wavelength range. Films that are formed by the trampoline sputtering are nanostructured. This is due to the fact, that the material is released both in the form of atoms and in the form of atomic nanoclusters that carry the bulk of the coating material. Therefore, the composition of the multicomponent sputtered material is retained in the coating films.

The surface is modified randomly at a nanoscale deep into the

material bulk. Hence, the subsequent incident clusters of the coating material interact with the already modified surface. Such a randomization is universal and hides the individual characteristics of various materials. At the same time, the random structuring processes prevent the movement of defects from the bulk to the surface and prevent their consolidation, which reduces the likelihood of microcracks and destruction of the desired products during the processing. One can hope that, in such a way, the quality of other coatings obtained in the suggested regime of the film formation will remain high.

5. CONCLUSION

Structuring the surface at nano- and submicron scales and the ejection of nanoclustered material by trampoline sputtering creates the conditions for the formation of high-quality functional coatings with strong adhesion and preserving the multicomponent composition. The obtained films were substantially defectless and possessed the desired reflection properties in the visible light range.

The trampoline technology for producing functional coatings was applied successfully in the GreSem laboratory: (i) for the formation of silicon composite LIB anodes with an active silicon fraction of more than 50%; (ii) in environmentally friendly ion-plasma processes for creating black silicon for photovoltaics; (iii) in technology of forming anti-corrosion wear-resistant coatings with a low coefficient of friction; (iv) in the technology of supercapacitors to modify the surface of the electrodes in order to increase adhesion to the active material and reduce the resistance of the transitional layers, *etc.*

ACKNOWLEDGMENTS

The work in the Institute of Physics was partially supported by the Project No. 22 of the 2018–2020 Scientific Cooperation Agreement between Poland and Ukraine as well as Grants Nos. 1.4.B-179 and VC-205.

REFERENCES

- 1. P. M. Martin, Handbook of Deposition Techniques for Films and Coatings. Science, Application, and Technology (Oxford: Elsevier: 2009).
- R. Lu, J. Z. Wu, C. Varanasi, J. Burke, I. Maartense, and P. N. Barnes, J. Electronic Mater., 36: 1258 (2019); https://doi.org/10.1007/s11664-007-0196-3.

372 A. M. GABOVICH, O. Yo. GUDYMENKO, V. P. KLADKO et al.

- 3. The Fundamental and Applied Aspects of Solids Sputtering (Ed. E. S. Mashkova) (Moscow: Mir: 1989) (Russian translation).
- A. M. Gabovich, V. F. Semeniuk, and N. I. Semeniuk, J. Phys. D: Appl. Phys., 52: 185201 (2019); https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab05a1.
- H. Hartmann, V. N. Popok, I. Barke, V. von Oeynhausen, and K.-H. Meiwes-Broer, *Rev. Sci. Instrum.*, 83, Iss. 7: 073304 (2012); https://doi.org/10.1063/1.4732821.
- 6. T. Minato and T. Abe, *Prog. Surf. Sci.*, **92**, Iss. 4: 240 (2017); https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2017.10.001.
- 7. Nanotechnology for Lithium-Ion Batteries (Eds. Y. Abu-Lebdeh and I. Davidson) (New York: Springer: 2013).
- 8. Advances in Lithium-Ion Batteries (Eds. W. A. van Schalkwijk and B. Scrosati) (New York: Kluwer Academic: 2002).
- 9. C. Mikolajczak, M. Kahn, K. White, and R. T. Long, *Lithium-Ion Batteries Hazard and Use Assessment* (New York: Springer: 2011).

PACS numbers: 61.05.cp, 68.37.Hk, 68.37.Lp, 68.43.-h, 78.67.Bf, 81.15.Jj, 81.70.Pg

Электронно-лучевое физическое осаждение в вакууме биологически чистых (безлигандных) наночастиц оксида железа

С. Е. Литвин¹, Ю. А. Курапов¹, Е. М. Важничая², Я. А. Стельмах¹, С. М. Романенко¹, Е. И. Оранская³

¹Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, ул. Казимира Малевича, 11, 03150 Киев, Украина ²Украинская медицинская стоматологическая академия, ул. Шевченко, 23, 36011 Полтава, Украина ³Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 17, 03164 Киев, Украина

Рассмотрен физический синтез наночастиц оксида железа, полученных из паровой фазы с использованием метода EB-PVD. Приведены результаты исследования структуры пористых конденсатов композиции Fe-NaCl, химического и фазового составов и размера наночастиц. При быстром извлечении из вакуума наночастицы железа окисляются на воздухе до магнетита. В исходном состоянии они обладают значительной сорбционной способностью по отношению к кислороду и влаге; поэтому при дальнейшем нагреве на воздухе происходит снижение массы пористого конденсата вплоть до температуры 650°С, в первую очередь, за счёт десорбции физически сорбированной влаги. Физически адсорбированный кислород участвует в доокислении Fe₃O₄ до Fe₂O₃ в диапазоне 380-650°C. Увеличение температуры конденсации сопровождается ростом размера наночастиц, в результате чего значительно сокращается суммарная площадь поверхности наночастиц, а, следовательно, и их сорбционная способность. Даже без стабилизации такие наночастицы, исследуемые в виде водной дисперсии, изготовленной ex tempore, имеют в эксперименте на животных характерное противоанемическое действие, которое может быть использовано в медицине.

Наведено результати дослідження структури пористих конденсатів композиції Fe–NaCl, хемічного та фазового складів і розміру наночастинок, одержаних фізичною синтезою з парової фази із використанням

373

методи EB-PVD. При швидкому вилученні з вакууму наночастинки заліза окиснюються на повітрі до магнетиту. У початковому стані вони мають значну сорбційну здатність по відношенню до кисню та вологи; тому при подальшому нагріванні на повітрі відбувається пониження маси пористого конденсату аж до температури у 650°С, в першу чергу, за рахунок десорбції фізично сорбованої вологи. Фізично адсорбований кисень бере участь в доокисненні Fe_3O_4 до Fe_2O_3 . Збільшення температури конденсації супроводжується зростанням розміру наночастинок, в результаті чого значно скорочується сумарна площа поверхні наночастинок, а отже, і їхня сорбційна здатність. Навіть без стабілізації такі наночастинки, досліджувані у вигляді водної дисперсії, виготовленої ех tempore, мають в експерименті на тваринах характерну протианемічну дію, яка може бути використаною у медицині.

The results of study of the structure of porous condensates of the composition iron-sodium chloride, chemical and phase compositions, and size of nanoparticles obtained by physical synthesis from the vapour phase using the electron-beam physical vapour deposition method are considered. With a rapid recovery from vacuum, iron nanoparticles are oxidized in the air to magnetite. In the initial state, they have significant sorption capacity with respect to oxygen and moisture. Physically adsorbed oxygen participates in the oxidation of Fe_3O_4 to Fe_2O_3 . An increase in condensation temperature is accompanied by the increase in size of nanoparticles; as a result of that, the total surface area of nanoparticles is significantly reduced, and consequently, their sorption capacity is decreased. Even without stabilization, such nanoparticles studied as ex tempore prepared aqueous dispersion have characteristic antianemic effect on the laboratory animals that can be used in medicine.

Ключевые слова: EB-PVD, наночастицы оксида железа, сорбция, фазовый состав, коллоидные системы, антианемический эффект.

Ключові слова: EB-PVD, наночастинки оксиду заліза, сорбція, фазовий склад, колоїдні системи, антианемічний ефект.

Key words: EB-PVD, iron oxide nanoparticles, sorption, phase composition, colloid systems, antianemic effect.

(Получено 5 декабря 2019 г.; после доработки — 26 февраля 2020 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Наиболее изученными являются наночастицы оксидов железа — магнетита (Fe_3O_4) и маггемита (γ - Fe_2O_3), которые находят применение в электронике и медицине [1–3]. Наибольшее количество работ посвящено исследованиям наночастиц магнетита размером до 20 нм, которые при комнатной температуре находятся в суперпарамагнитном состоянии [4, 5]. Они характеризуются прак-

тически нулевой остаточной намагниченностью, что особо важно для медико-биологических применений, например, при транспорте лекарственных препаратов по кровеносным сосудам малого диаметра, в которых крайне нежелательна агрегация частиц [6].

Множество работ в последние годы посвящено изучению кластеров суперпарамагнитных наночастиц оксида железа (SPION) с ядром-оболочкой размером около 80 нм [7, 8]. Авторы [8] исследовали магнитные свойства такого кластера из наночастиц маггемита размером 10 нм в аморфной оболочке диоксида кремния толщиной 15 нм. Оказалось, что наряду с суперпарамагнитными свойствами такой кластер регистрирует высокий магнитный момент, что особо важно при управлении с помощью внешнего магнитного поля.

Много работ посвящено разработке новых методов получения и стабилизации наночастиц металлов. Лидируют химические методы синтеза частиц, среди которых наиболее распространён жидкофазный метод химической конденсации, предложенный Элмором [9]. В этом методе зарождение и рост частиц осуществляют в объёме, на контактирующих с жидкой фазой поверхностях различной природы, форм и размеров [10–12]. Заслуживает внимания золь-гель-метод синтеза суперпарамагнитных наночастиц оксида железа (SPION) [13, 14]. Он позволил получить наночастицы гематита с высокой намагниченностью и магнитным моментом.

В работах [15, 16] были сделаны первые упоминания о получении магнитных наночастиц физическим методом (методом молекулярных пучков). Он базируются на физических процессах испарения или распыления веществ с последующим осаждением паровой фазы в вакууме, атмосфере инертных или активных газов. В этом случае для испарения и распыления применяют, соответственно, радиационные, электроннолучевые, лазерные и ионно-плазменные источники нагрева. Методы получения магнитных наночастиц и области их практического применения изложены в соответствующих обзорах, например [17, 18].

Метод электронно-лучевого испарения различных веществ в вакууме с последующей конденсацией паровых потоков, который нашёл применение при осаждении функциональных и конструкционных покрытий с микро- и наноразмерной структурой, используется также для синтеза наночастиц металлов [19–23]. Этот метод помимо большой производительности, заслуживает внимание своей универсальностью в подборе различных неорганических и органических матриц для консервирования наночастиц металлов и их оксидов. Выбор NaCl в качестве матрицы был обоснован тем, что этот материал при конденсации в области температур $T < 0.3T_{пл}$ [24] характеризуется открытой пористой

376

структурой. Конденсируясь в вакууме в открытых порах этой матрицы, наночастицы железа свободно окисляются до магнетита в воздушной среде. Более того, NaCl широко применяется в медицине в качестве ингредиентов многих лекарственных препаратов благодаря его биологической совместимости с живыми организмами и хорошей растворимости в воде.

Как отмечалось, одним из основных направлений практического применения наночастиц магнетита является биология и медицина [25, 26]. Это обусловлено магнитными свойствами и наличием в их составе железа, поэтому такие наночастицы имеют противоанемическое действие за счёт пополнения общего пула железа в организме, свойство влиять на время релаксации окружающих протонов, улучшает визуализацию определённых структур при магнитно-резонансной томографии, гипертермическое действие, а также транспортное действие, заключающееся в доставке лечебного агента к клеткам-мишеням путём активного таргетинга [27–30].

Использование наночастиц магнетита требует их стабилизации в жидкой среде, что порождает определённые проблемы в связи с тем, что стабилизирующие вещества способны модулировать фармакокинетику покрытых наночастиц оксида железа и их взаимодействие с клетками [31–33]. С этой точки зрения наночастицы магнетита, осаждённые в пористую, легко растворимую и биологически совместимую матрицу, представляют значительный практический интерес.

Целью проведения данных исследований стало синтезировать суперпарамагнитные наночастицы оксида железа [33] при одновременном испарении железа и хлорида натрия и исследовать влияния концентрации железа и температуры конденсации на сорбционные свойства, размерность и фазовый состав наночастиц, а также изучить биологическую активность таких частиц при анемии, вызванной острой кровопотерей.

2. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез наночастиц осуществляли методом конденсации смешанных молекулярных потоков железа и соли в вакуумной электронно-лучевой установке [34]. В водоохлаждаемый тигель диаметром 50 мм помещали слиток Fe, а в рядом расположенный тигель помещали прессованный штапик NaCl. В камере создавали вакуум $(1,3-2,6)\cdot10^{-2}$ Pa. Поверхности слитка и штапика нагревали электронно-лучевыми пушками до расплавления. В результате был сформирован смешанный паровой поток Fe и NaCl, который конденсировали на водоохлаждаемую подложку, где поддерживали температуру 40–50°С (рис. 1). После напуска



Рис. 1. Схема электронно-лучевого испарения и конденсации в вакууме из двух независимых источников на неподвижную водоохлаждаемую медную подложку при синтезе наночастиц Fe (Fe₃O₄) в пористой матрице NaCl.¹

воздуха и полной разгерметизации камеры конденсат счищали с подложки и наночастицы исследовали как в сухом конденсате, так и в коллоидном растворе.

Микроструктуру конденсата и содержание элементов в конденсате исследовали с помощью растровых электронных микроскопов VEGA 3 (фирмы Tescan, Чехия) и CamScan (Кембридж, Великобритания) с рентгеновской приставкой INCA-200 Energy (Оксфорд, Великобритания). Исследование морфологии и фазового состава частиц проводилось методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) на микроскопе HITACHI H-800 (Хитачи, Япония) при ускоряющем напряжении 100 кВ и рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-УМ1 с кобальтовым (CoK_{α}) излучением и графитовым монохроматором в отражённом пучке в диапазоне углов 10-85 градусов. Средний размер кристаллитов оценивали по уравнению Шеррера. Процессы окисления железа в матрице соли на воздухе изучали при увеличении температуры до 650°С со скоростью 10°С/мин с помощью термогравиметрического анализатора TGA-7 фирмы Perkin Elmer, США. Размер наночастиц в коллоидной системе определяли методом динамического рассеяния света (DLS) [34-36] на лазерном корреляционном спектрометре 'Zeta Sizer-3000' фирмы Malvern, Великобритания.

Конденсат с наночастицами магнетита (НЧМ) растворяли в деионизированной воде в соотношении 1 мг/1 мл и изучали на предмет стабильности и гидродинамического размера частиц методом DLS, как описано выше.

Опыты по изучению биологической активности НЧМ были проведены на 28 белых половозрелых крысах-самцах (Rattus norvegicus) линии Вистар массой тела 183–221 г, а расхождение массы крыс в группе не превышала 15–20%. Крысы были рандомизированы, маркированы, разделены на группы и содержались в стандартных условиях вивария. Проведение экспериментов не вызывало возражений комиссии по биоэтике Высшего государственного учебного заведения Украины «Украинская медицинская стоматологическая академия». Острую кровопотерю моделировали путём пункции сердца и изъятие 25% объёма циркулирующей крови под эфирным наркозом в хирургической стадии (3-4 мл/кг массы животного) [37].

Для фармакологической коррекции использовали непокрытые НЧМ в виде порошкообразной субстанции, которую подробно описали выше. Этот порошок диспергировали в воде для инъекций *непосредственно перед применением* и вводили белым крысам внутрибрюшинно в дозе 25 мг/кг массы тела (6,75 мг Fe/кг) сразу после потери крови. Образцы крови получали из сердца животных под эфирным наркозом через 3 и 72 часа с момента кровопотери. В них изучали гематологические показатели: общее количество эритроцитов (RBC), гематокрит (Hct), общий гемоглобин (Hb), средний объем эритроцита (MCV), среднюю концентрацию гемоглобина в эритроците (MCHC), среднее количество гемоглобина в эритроците (MCH) и индекс анизоцитоза (ширина кривой распределения эритроцитов) (RDW).

Указанные показатели исследовали с помощью гематологического анализатора MicroCC-20Plus Vet (High Technology Inc., CША), запрограммированного на параметры крови белых крыс [38]. Содержание ретикулоцитов (Rt) определяли, используя суправитальное окрашивание метиленовым синим, в ходе которого PHК-содержащие структуры проявляются в виде зернистосетчатой субстанции [39]. Окрашенные мазки исследовали с объективом х100 на микроскопе AmScope T490B-10MT (United Scope LLC, США). Полученный материал статистически обрабатывали с помощью стандартных компьютерных программ пакета Statistica for Windows 8.0. Вероятность оценивали разницей между группами с помощью однофакторного дисперсионного анализа ANOVA с апостериорным тестом Fisher LSD.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Внешний вид (рис. 2, *a*) и поверхность полученных конденсатов Fe–NaCl (рис. 2, *б*) соответствовала 1-й зоне низкотемпературного формирования нанокристаллической структуры [40].

Исследования макроструктуры и содержания элементов на поперечном сколе пористого конденсата Fe–NaCl показали наличие большого количества кислорода, адсорбируемого наночастицами из воздуха после разгерметизации вакуумной камеры (рис. 3, табл. 1).


Рис. 2. 3*D*-изображение (*a*) и вид поверхности (б) исходного конденсата 29 масс.% Fe + NaCl, полученного методом EB-PVD при температуре подложки 45°C.²



Рис. 3. Микроструктура поперечного скола исходного конденсата 29 масс.% Fe + NaCl, полученного методом EB-PVD при температуре подложки 45°C (см. табл. 1).³

Рентгенофазовый анализ (рис. 4, *a*) показал, что частицы железа в матрице соли находятся в законсервированном состоянии в двух состояниях: в виде α -Fe и Fe₃O₄. При извлечении частиц из матрицы при растворении соли в воде происходит доокисление

ТАБЛИЦА 1. Элементный состав поперечного скола пористого конденсата 29 масс.% Fe + NaCl, полученного при температуре подложки 45° C (см. рис. 2).⁴

Спектр	Fe	0	Na	Cl	
	macc.%				
Спектр 1	28,6	23,3	19,8	28,3	
Спектр 2	29,1	20,1	19,7	31,1	
Спектр 3	34,8	22,4	17,2	25,6	
Спектр 4	29,0	25,0	19,4	26,6	



Рис. 4. Дифрактограммы образцов конденсата 29 масс.% Fe + NaCl исходного (*a*) и после отмывки от NaCl (б). *g*-FeOOH — γ -фаза FeOOH, *a*-FeOOH — α -фаза FeOOH.⁵

чистого железа до Fe_3O_4 (рис. 4, *б*; табл. 2). Перед растворением в воде и приготовлением коллоидных растворов конденсат размалывали в порошок до микронных размеров.

На рисунке 5 представлен гранулометрический анализ полученного порошка после многочасового измельчения конденсата в агатовой ступке.

Трансмиссионная электронная микроскопия тонких сколов конденсата выявила присутствие наноразмерной субстанции с преимущественным фазовым составом соответствующим магнетиту (Fe₃O₄). Следовательно, при извлечении конденсата из вакуума на воздух, кислород и влага воздуха свободно проникают и активно взаимодействуют с развитой открытой поверхностью наночастиц железа, вкрапленных в микро- и наноразмерных порах пористой структуры солевой матрицы [24]. При быстром извле-

Образец	Фазовый состав	Средний размер кристаллитов, нм	Содержание фазы, масс. %
Конденсат	$\begin{array}{l} NaCl \ JCPDS \ \# \ 75\text{-}306 \\ \alpha\text{-}Fe \ JCPDS \ \# 87\text{-}721 \\ Fe_3O_4 \ JCPDS \ \# \ 88\text{-}315 \end{array}$	20 20 11	89 2 9
Конденсат, отмытый от NaCl	Fe ₃ O ₄ JCPDS # 88-315 Неизвестная фаза	10	100

ТАБЛИЦА 2. Фазовый состав исходного конденсата 29 масс.% Fe+NaCl и после отмывки от NaCl.⁶

чении конденсата из вакуума образуется оксид железа с большим выделением тепла, что подтверждается разогревом выложенного на бумагу отделённого от подложки конденсата.

Кроме этого, наночастицы оксида железа могут дополнительно адсорбировать на свою поверхность физически связанный кислород и влагу [19]. С учётом, что высокая адсорбционная способность к кислороду присуща в большей степени наночастицам малых размеров, то это может должным образом сказаться при исследовании содержания кислорода в конденсате с различным количеством железа.

Действительно, величина отношения атомарного процента кислорода к атомарному проценту железа зависит от количества железа, понижается с увеличением его содержания в конденсате и превышает это значение для стехиометрического состава Fe_3O_4 , равное 1,33 (рис. 6, кривая 40°С). И только при содержании железа в конденсате около 30 ат.%, когда вероятность столкновения наночастиц в смешанном паровом потоке и при конденсации на подложке велика, что приводит к некоторому увеличению размера наночастиц, это соотношение приближается к стехиометрическому (рис. 6, кривая 40°С).

Это ещё раз указывает на высокую адсорбционную способность наночастиц малых размеров [10]. Одной из главных причин изменения физических и химических свойств малых частиц по мере уменьшения их размеров является рост относительной доли поверхностных атомов, находящихся в иных условиях (координационное число, симметрия локального окружения и т.п.), нежели атомы внутри объёмной фазы. Уменьшение размеров частицы приводит к возрастанию роли поверхностной энергии.

Но в большей степени на размер наночастиц влияет температура конденсации (рис. 7).

Исследование просвечивающей электронной микроскопией взвеси частиц, полученных растворением конденсата в воде, выявило присутствие наноразмерной субстанции (рис. 8, a, e, ∂).





Рис. 5. Обработанная в программе Statgraphics микроструктура (*a*), гранулометрический состав (б) и объёмное распределение (*b*) размера частиц порошка после измельчения конденсата 29 масс. % Fe + NaCl в агатовой ступке.⁷

Средний размер частиц возрастает от 3–4 нм до 15–20 нм при увеличении температуры подложки от 20 до 200°С (рис. 7). По мере роста размера частиц дифракционные кольца становятся чёткими (рис. 8, δ , c, e). Фазовый состав частиц соответствует Fe₃O₄.

С увеличением температуры подложки размер наночастиц возрастает, в результате чего значительно сокращается суммарная



Рис. 6. Отношение O/Fe в конденсатах Fe-NaCl, полученных при 45°C (1) и 400°C (2), в зависимости от содержания Fe.⁸



Рис. 7. Изменение среднего размера частиц Fe₃O₄ в конденсатах Fe-NaCl в зависимости от температуры подложки T_{π} . 1 — из ТЭМ исследований; 2 — из РФА.⁹

площадь поверхности наночастиц, что и приводит к снижению отношения атомарного процента кислорода к атомарному проценту железа в зависимости от количества железа (рис. 6, кривая 400° C).

Кинетика относительного изменения массы пористого конденсата Fe-NaCl при нагреве до температуры 650°C и охлаждении на воздухе, исследованная методом термогравиметрического анализа (TGA), позволяют более подробно рассмотреть эти сорбционные процессы.



Рис. 8. Микроструктура (*a*), (*b*), (*d*) и рентгенограммы (*d*), (*c*), (*e*) наночастиц Fe₃O₄ в конденсатах Fe–NaCl в зависимости от температуры подложки T_{π} : (*a*), (*d*) — 30°C; (*b*), (*c*) — 100°C; (*d*), (*e*) — 220°C.¹⁰

С повышением температуры происходит снижение массы пористого конденсата Fe-NaCl вплоть до температуры 650° C (рис. 9, кривая 2), тогда как кинетика относительного изменения массы пористого конденсата NaCl при нагреве до температуры 650° C и охлаждении на воздухе показывает (рис. 9, кривая 1) практически отсутствие изменения массы пористого конденсата за счёт



Рис. 9. Кинетика относительного изменения массы конденсатов NaCl (1) и 29 масс.% Fe+NaCl (2) с дифференциальной кривой (3) при циклическом нагреве-охлаждении на воздухе.¹¹

адсорбции влаги.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Убывание массы может быть связано с конкурентным характером адсорбции из воздуха разных газов, имеющих разное время адсорбции [41-43] и/или большой диапазон энергий связи молекул воды с поверхностью оксидов [44, 45]. Например, молекулы воды имеют время адсорбции, по меньшей мере, на порядок величины превышающее время адсорбции основных компонентов воздуха — кислорода и азота. Это означает, что проникновение молекул воды в конденсат к наноразмерным частицам запаздывает во времени относительно основных компонентов из воздуха также на порядок величины [41].

Таким образом, в первый момент соприкосновения конденсата с воздухом, кислород воздуха расходуется на образование оксида железа с большим выделением тепла. В свою очередь, наночастицы оксида железа могут дополнительно адсорбировать на свою поверхность кислород, азот и влагу. На время запаздывания молекул воды вакантные позиции на поверхности адсорбента занимают молекулы азота и кислорода, но после поступления дополнительных молекул воды они вытесняются также по причине большего времени адсорбции у воды. Так как молекулярный вес у воды почти вдвое меньше, чем у азота и кислорода, и занимаемые молекулами площади сравнимы, то при этом логично ожидать снижения общей массы адсорбатов [41]. Следовательно, на первом этапе (рис. 9), при нагреве пористого конденсата до температуры 200°С, происходит десорбция физически сорбированной воды. На кривой дифференциального термического анализа (ДТА) этому процессу соответствует наблюдаемый эндоэффект с пиком при 100–120°С (рис. 8, кривая 3). Далее в диапазоне 200–650°С происходит дальнейшее изменение массы, обусловленное удалением химически связанной воды (кристаллизационной влаги) и других адсорбатов из структуры конденсата Fe–NaCl. Одновременно в диапазоне 380–650°С происходит доокисление Fe₃O₄ до Fe₂O₃ [19], за счёт оставшейся доли физически адсорбированного кислорода наночастицами Fe₃O₄.

Полученный конденсат наночастиц Fe_3O_4 растворялся в воде. Образец содержал 1 мг конденсата наночастиц в 1 мл бидистиллированной воды, был прозрачен, имел буроватый цвет, через 3– 5 мин. после встряхивания образовывал осадок тёмно-

ТАБЛИЦА 3. Влияние непокрытых наночастиц магнетита (6,75 мг Fe/кг) на гематологические показатели через 3 и 72 часа после удаления крови $(M \pm m)$.¹²

	Группы животных					
Показатели	интактные (n =8)	кровопотеря + растворитель, 3 час. (n =5)	кровопотеря + наночастицы магнетита, 3 час. (n =5)	кровопотеря + растворитель, 72 час. $(n = 5)$	кровопотеря + наночастицы магнетита, 72 час. $(n = 5)$	
RBC, $\times 10^{12}$ /J	$7,79 \pm 0,20$	$\textbf{6,39} \pm \textbf{0,13}^{\scriptscriptstyle 1}$	$\textbf{6,98} \pm \textbf{0,12}^{\scriptscriptstyle 1,2}$	$\textbf{5,71} \pm \textbf{0,12}^{\scriptscriptstyle 1}$	$\textbf{6,}42\pm\textbf{0,}16^{\scriptscriptstyle 1,2}$	
Hb, г/л	$\textbf{136,6} \pm \textbf{3,7}$	$\textbf{81,6} \pm \textbf{4,1}^1$	$\textbf{102,4} \pm \textbf{3,1}^{\scriptscriptstyle 1,2}$	$\textbf{91,0} \pm \textbf{1,3}^1$	$\textbf{105,0} \pm \textbf{3,0}^{\scriptscriptstyle 1,2}$	
Hct, ед.	$\textbf{0,}\textbf{42} \pm \textbf{0,}\textbf{02}$	$\textbf{0,32}\pm\textbf{0,01}^{1}$	$\textbf{0,36} \pm \textbf{0,01}^{1,2}$	$\textbf{0,32}\pm\textbf{0,01}^{1}$	$0,37 \pm 0,01^{1,2}$	
MCV, MKM^3	$54,3\pm1,2$	$\textbf{50,0} \pm \textbf{1,0}^1$	$\textbf{52,8} \pm \textbf{1,6}$	$\textbf{56,9} \pm \textbf{0,3}$	$57,3\pm1,4$	
МСН, пг	$17,\!55\pm0,\!51$	$\textbf{12,88} \pm \textbf{0,46}^1$	$14,80 \pm 0,46^{1,2}$	$\textbf{15,84} \pm \textbf{0,23}^{1}$	$\textbf{16,30} \pm \textbf{0,30}$	
МСНС, г/дл	$\textbf{324,1} \pm \textbf{8,8}$	$255,4 \pm 4,41^{1}$	$\textbf{281,4} \pm \textbf{7,1}^{1}$	$\textbf{281,6} \pm \textbf{3,5}^1$	$\textbf{285,8} \pm \textbf{2,2}^{1}$	
RDW, %	$11,\!08\pm0,\!35$	$11,06\pm0,52$	$\textbf{10,56} \pm \textbf{0,32}$	$\textbf{10,46} \pm \textbf{0,13}$	$\textbf{10,88} \pm \textbf{0,69}$	
Rt, ‰	$\textbf{62,3} \pm \textbf{5,9}$	$\textbf{42,2} \pm \textbf{3,9}^{1}$	$\textbf{82,2} \pm \textbf{6,2}^{\scriptscriptstyle 1,2}$	$\textbf{107,0} \pm \textbf{2,0}^{1}$	$\textbf{139,8} \pm \textbf{7,4}^{\scriptscriptstyle 1,2}$	

Примечания: p < 0,05 по сравнению с интактными животными (контроль); p < 0,05 по сравнению с кровопотерей с введением растворителя (контрольная патология); n — количество животных в группе.

коричневого цвета. При исследовании распределения частиц по размерам в полимодальном приближении в образце определялось две фракции. Первая была образована частицами размерами 13– 120 нм с максимумом 23 нм. Их количество составило 99,9%, а массовая доля равнялась 46%. Вторая фракция содержала частицы размером от 209 до 3300 нм с максимумом 209 нм. При этом количество таких частиц составляла 0,1%, а массовая доля — 54%. Итак, водная дисперсия наночастиц магнетита после приготовления содержала наноразмерные частицы в подавляющем числе и могла быть введена лабораторным животным как наножидкость.

При исследовании биологической активности исследуемых наночастиц и моделировании острой кровопотери контрольной патологии через 3 час. после удаления крови RBC снижалась в 1,2 раза (p < 0,001) по сравнению с интактными животными (табл. 3). Нb также уменьшался в 1,7 раза (p < 0,001), а Hct снижался в 1,3 раза (p < 0,001). Эти сдвиги сопровождались вероятным уменьшением среднего объёма эритроцитов (индекс MCV) (p < 0,05). Индексы MCH и MCHC, характеризующие насыщение эритроцитов гемоглобином, снижались в 1,4 и 1,3 раза соответственно (p < 0,001) по сравнению с интактным контролем. Изменений RDW не происходило.

Применение наночастиц магнетита повышало RBC через 3 часа после кровопотери на 9% (p < 0,05) по сравнению с контрольной патологией (см. табл. 3). Уровень Нb также рос на 25% (p < 0,005), а Hct — на 13% (p < 0,05) по сравнению с таковыми без введения наночастиц. Эти изменения происходили на фоне возможного роста эритроцитарного индекса MCH (p < 0,05) и тенденции к росту MCHC (p < 0,1) при отсутствии существенных изменений MCV и RDW.

Через 72 часа после удаления крови у животных без фармакокорекции сохранялись существенные гематологические сдвиги, а именно: уменьшение RBC в 1,4 раза (p < 0,001), Hb — в 1,5 раза (p < 0,001), Hct — в 1,3 раза (p < 0,001) по сравнению с интактными животными (см. табл. 3), что было подобно состояния этих показателей в предыдущем сроке наблюдения. Отмечалось снижение MCH (p < 0,02) и MCHC (p < 0,005) при отсутствии изменений других индексов.

Корректирующее воздействие наночастиц в этом сроке наблюдений проявлялось увеличением RBC на 12% (p < 0,02), Hb (p < 0,02) и Hct (p < 0,05) — на 15% по сравнению с аналогичными показателями при кровопотере без введения HЧМ (см. табл. 3), хотя указанные параметры оставались достоверно ниже, чем в интактных животных. При этом все эритроцитарные индексы были такими же, как и при кровопотере без коррекции. О регенераторной активности костного мозга судили по количеству Rt в крови (см. табл. 3). Интактные крысы имели содержание Rt $62,3 \pm 5,9\%$. Через 3 час. после кровопотери этот показатель был достоверно ниже такового в интактных животных (p < 0,02), что может объясняться как потерей этих клеток с удалённой кровью, так и ускоренным переходом циркулирующих ретикулоцитов в зрелые эритроциты в условиях напряжённого эритропоэза, спровоцированного кровопотерей. Через 72 часа после удаления крови количество Rt росла в 1,7 раза (p < 0,001) по сравнению с показателями интактных животных в начале эксперимента, что является закономерным для компенсации кровопотери.

После введения наночастиц магнетита в сроке 3 часов от изъятия крови содержание Rt рос и был в 1,9 раза (p < 0,001) больше такой в группе с контрольной патологией (см. табл. 3). Через 72 часа содержимое Rt у животных с введением наночастиц также достоверно превышал контрольную патологию (p < 0,002).

Наличие протективного эффекта уже через 3 часа после введения водной дисперсии наночастиц магнетита может свидетельствовать о том, что эти нестабилизированные наночастицы быстро распределяются в организме, захватываются клетками ретикулоэндотелиальной системы и включаются в эритропоэз. Это не противоречит известным данным о фармакокинетики наночастиц магнетита другого происхождения [31, 46].

Нужно отметить, что антианемическое действие наночастиц магнетита сохраняется и в следующем сроке наблюдений, когда на фоне введённой дозы наночастиц гематологические показатели выше, чем аналогичные параметры при кровопотере без фармакологической коррекции. При этом интенсивнее патологический фон рост содержания ретикулоцитов, очевидно, свидетельствует в пользу того, что использованные наночастицы магнетита обеспечивают восстановление ключевых параметров «красной» крови именно за счёт активации регенераторной реакции эритрона.

5. ВЫВОДЫ

1. Осуществлён физический синтез наночастиц железа из паровой фазы с использованием метода EB-PVD. При быстром извлечении из вакуума наночастицы железа окисляются на воздухе до магнетита. В исходном состоянии они обладают значительной сорбционной способностью по отношению к кислороду и влаге. При дальнейшем нагреве на воздухе происходит снижение массы пористого конденсата вплоть до температуры 650°C за счёт десорбции физически сорбированной влаги. Физически адсорбированный кислород участвует в доокислении Fe_3O_4 до Fe_2O_3 в диапазоне

380-650°С. Увеличение температуры конденсации сопровождается ростом размера наночастиц, в результате чего значительно сокращается суммарная площадь поверхности наночастиц, а, следовательно, и их сорбционная способность.

2. Итак, наночастицы магнетита, осаждённые в кристаллы хлорида натрия путём электронно-лучевой технологии в вакууме, диспергированные в воде и использованные для коррекции острой постгеморрагической анемии в дозе 6,75 мг Fe/кг, производили протекторное действие на RBC, Hct и Hb, что регистрировалось в разные сроки восстановительного периода. Они активировали регенераторную реакцию костного мозга, что проявлялось ростом числа ретикулоцитов в крови. Это значит, что даже без стабилизации исследуемые наночастицы в виде водной дисперсии, изготовленной ех tempore, имеют характерное противоанемическое действие, которое может быть использовано в медицине.

Работа выполнена за счёт средств бюджетной программы Украины «Поддержка развития приоритетных направлений научных исследований» (КПКРК 6541230).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА–REFERENCES

- M. A. Willard, L. K. Kurihara, E. E. Carpenter, S. Calvin, and V. G. Harris, International Materials Reviews, 49: 125 (2004); https://doi.org/10.1179/095066004225021882.
- J. A. Schwarz, C. I. Contescu, and K. Putyera, *Dekker Encyclopedia* of Nanoscience and Nanotechnology (Ed. S. E. Lyshevski) (CRC Press: 2014), vol. 3; https://www.amazon.com/Dekker-Encyclopedia-Nanoscience-Nanotechnology-3/dp/0824750497.
- 3. R. A. Revia and M. Zhang, *MaterialsToday*, **19**, No. 3: 157 (2016); https://dx.doi.org/10.1016% 2Fj.mattod.2015.08.022.
- 4. V. I. Nikolaev, A. M. Shipilin and I. N. Zakharova, *Physics of the Solid* State, 43: 1515 (2001); https://doi.org/10.1134/1.1395093.
- 5. C. V. Thach, N. H. Hai, and N. Chau, *Journal of the Korean Phys. Soc.*, 52: 1332 (2008); https://doi.org/10.3938/jkps.52.1332.
- 6. A. P. Shpak and P. P. Gorbyk, *Nanomaterials and Supramolecular Structures: Physics, Chemistry, and Applications* (Dordrecht–London–New York: Springer: 2009); http://www.springer.com/gp/book/9789048123087.
- L. Kopanja, S. Kralj, D. Zunic, B. Loncar and M. Tadić, *Ceramics International*, 42: 10976 (2016); https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.235.
- 8. M. Tadić, S. Kralj, M. Jagodic, D. Hanzel, and D. Makovec, *Applied Surface Science*, **322**: 255 (2014); https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.181.
- W. C. Elmore, *Phys. Rev.*, 54: 309 (1938); https://doi.org/10.1103/PhysRev.54.309.
- K. Klabunde and G. B. Sergeev, *Nanochemistry* (Elsevier: 2013), p. 372; https://www.elsevier.com/books/nanochemistry/klabunde/978-0-444-59397-9.

- B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, and C. J. O'Connor, *Chem. Rev.*, 104: 3893 (2004); https://doi.org/10.1021/cr030027b.
- C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.*, 105, No. 4: 1025 (2005); https://doi.org/10.1021/cr030063a.
- L. Kopanja, I. Milošević, M. Panjan, V. Damnjanovic, and M. Tadić, Applied Surface Science, 362, 380 (2016); https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.238.
- M. Tadić, V. Kusigerski, D. Marković, M. Panjan, I. Miloљević, and V. Spasojević, *Journal of Alloys and Compounds*, 525: 28 (2012); https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.02.056.
- I. M. L. Billas, A. Chatelain, and W. A. de Heer, J. Magn. Magn. Mater., 168, Nos. 1-2: 64 (1997); https://doi.org/10.1016/S0304-8853(96)00694-4.
- I. M. L. Billas, A. Chatelain, and W. A. de Heer, Surface Review and Letters, 3, No. 1: 429 (1996); https://doi.org/10.1142/S0218625X96000772.
- S. P. Gubin, Yu. A. Koksharov, G. B. Khomutov, and G. Yu. Yurkov, *Russ. Chem. Rev.*, **74**, No. 6: 489 (2005); https://doi.org/10.1070/RC2005v074n06ABEH000897.
- A. G. Roca, R. Costo, A. F. Rebolledo, S. Veintemillas-Verdauguer, P. Tartaj, T. Gonzales-Carrenno, M. P. Morales, and C. J. Serna, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42, No. 22: 224002 (2009); http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/42/22/224002.
- B. A. Movchan, Yu. A. Kurapov, G. G. Didikin, S. G. Litvin, S. M. Romanenko, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 50, Nos. 3-4: 167 (2011); http://dx.doi.org/10.1007/s11106-011-9314-0.
- Yu. A. Kurapov, L. A. Krushinskaya, S. E. Litvin, S. M. Romanenko, Ya. A. Stelmakh, and V. Ya. Markiev, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 53, Nos. 3-4: 199 (2014); http://dx.doi.org/10.1007/s11106-014-9604-4.
- Yu. A. Kurapov, S. E. Litvin, and S. M. Romanenko, Nanostructured Materials Science, 1: 55 (2013); http://www.materials.kiev.ua/science/edition_view.jsp?id=2.
- Yu. A. Kurapov, S. E. Litvin, G. G. Didikin, and S. M. Romanenko, Advances in Electrometallurgy, 9, No. 2: 82 (2011); https://patonpublishinghouse.com/eng/journals/sem/2011/02/05.
- Yu. A. Kurapov, S. E. Litvin, S. M. Romanenko, G. G. Didikin, and E. I. Oranskaya, *Materials Research Express*, 4, No. 3: 035031 (2017); https://doi.org/10.1088/2053-1591/4/3/035031.
- I. S. Kovinsky, L. A. Krushinskaya, and B. A. Movchan, Advances in Electrometallurgy, 9, No. 1: 42 (2011); https://patonpublishinghouse.com/eng/journals/sem/2011/01/08.
- I. S. Chekman, Z. R. Ul'berh, V. O. Malanchuk, N. O. Horchakova, and I. A. Zupanets', *Nanoscience, Nanobiology, Nanofarmation* (Kyiv: Polihraf Plyus: 2012), p. 328; https://www.twirpx.com/file/1157774/.
- S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. V. Elst, and R. N. Muller, *Chem. Rev.*, 108, No. 6: 2064 (2008); http://dx.doi.org/10.1021/cr068445e.
- 27. P. B. Santhosh and N. P. Ulrih, *Cancer Lett.*, **336**, No. 1: 8 (2013); https://doi.org/10.1016/j.canlet.2013.04.032.
- 28. R. Jin, B. Lin, D. Li, and H. Ai, *Curr. Opin. Pharmacol.*, 18: 18 (2014); https://doi.org/10.1016/j.coph.2014.08.002.

- 29. Y. X. J. Wang, *Quant. Imaging Med. Surg.*, 1, No. 1: 35 (2011); https://dx.doi.org/10.3978% 2Fj.issn.2223-4292.2011.08.03.
- 30. M. H. Rosner and M. Auerbach, *Expert Rev. Hematol.*, 4, No. 4: 399 (2011); https://doi.org/10.1586/ehm.11.31.
- F. Roohi, J. Lohrke, A. Ide, G. Schutz, and K. Dassler, *Int. J. Nanomedicine*, 7: 4447 (2012); https://dx.doi.org/10.2147% 2FIJN.S33120.
- F. Ni, L. Jiang, R. Yang, Z. Chen, X. Qi, and J. Wang, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 12, No. 3: 2094 (2012); https://doi.org/10.1166/jnn.2012.5753.
- K. C. Briley-Saebo, L. O. Johansson, S. O. Hustvedt, A. G. Haldorsen,
 A. Bjørnerud, Z. A. Fayad, and H. K. Ahlstrom, *Invest. Radiol.*, 41, No. 7: 560 (2006); https://doi.org/10.1097/01.rli.0000221321.90261.09.
- B. Ye. Paton, B. O. Movchan, Yu. A. Kurapov, and K. Yu. Yakovchuk,
 U.A. Pat. # 92556 from 10.11.2010, Bull. # 21/2010 (2010) (in Ukrainian);
 http://base.ukrpatent.org/searchINV/search.php?action=viewdetails&IdClai
 m=151646.
- 35. A. D. Lebedev, Y. N. Levchuk, A. V. Lomakin, and V. A. Noskin, *Laser* Correlation Spectroscopy in Biology (Kiev: Naukova Dumka: 1987); https://search.rsl.ru/ru/record/01001388286.
- 36. H. G. Merkus, *Particle Size Measurements. Fundamentals, Practice, Quality*, (Springer: 2009); http://www.springer.com/gp/book/9781402090158.
- Doklinichni Doslidzhennya Likarskykh Zasobiv: Metodychni Rekomendatsii (Ed. O. V. Stefanov) (Kyiv: Avitsena: 2001); Доклінічні дослідження лікарських засобів: методичні рекомендації (Ред. О. В. Стефанов) (Київ: Авіцена: 2001); https://www.twirpx.com/file/537410/.
- V. S. Antonov, N. V. Bogomolova, and A. S. Volkov, Avtomatizatsija Gematologicheskogo Analiza: Spravochnik Zaveduyushchego Kliniko-Diagnosticheskoy Laboratoriey (2010); В. С. Антонов, Н. В. Богомолова и А. С. Волков, Автоматизация гематологического анализа: Справочник заведующего клинико-диагностической лабораторией (2010); http://www.mcfr.ru/journals/41/256/17837/21349.
- 39. V. S. Kamyshnikov, O. A. Volotovskaya, and A. B. Khodyukova, Metody Klinicheskikh Laboratornykh Issledovaniy (Ed. V. S. Kamyshnikov) (Moscow: MEDpress-inform: 2013); В. С. Камышников, О. А. Волотовская, А. Б. Ходюкова, Методы клинических лабораторных исследований (Ред. В. С. Камышников) (Москва: МЕДпресс-информ: (2013); http://www.medpress.ru/upload/iblock/7c7/7c74480a0c810516688f16c98f54ab0a.pdf.
- 40. B. A. Movchan and A. V. Demchishin, Fizika Metallov i Metallovedenie, 28, No. 4: 653 (1969); Б. А. Мовчан, А. В. Демчишин, Физика металлов и металловедение, 28, № 4: 653 (1969); http://impo.imp.uran.ru/fmm/Electron/vol28 4/abstract10.pdf.
- 41. A. S. Kaygorodov, V. V. Ivanov, S. N. Paranin, and A. A. Nozdrin, *Nanotechnologies in Russia*, 2: 112 (2007) (in Russian);
- http://pleiades.online/ru/journals/search/?name=nanotech
 42. J. H. de Boer, *The Dynamic Character of Adsorption* (London: Oxford University Press: 1968);
 http://books.google.com/us/books2id=s8N4AAAAIAAIshl=rufrequire=ghs

https://books.google.com.ua/books?id=e8N4AAAAIAAJ&hl=ru&source=gbs _book_other_versions.

43. E. Leibnitz und H. G. Struppe, *Handbuch der Gaschromatographie* (Leipzig: Akademishe Verlagsgesellschaft Geest&Porting K.-G.: 1984);

http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/food.19850290727/abstract.

- 44. C. T. Nelson, J. W. Elam, M. A. Cameron, M. A. Tolbert, and S. M. George, Surface Science, 416: 341 (1998); https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00439-7.
- Lj. Kundacovic, D. R. Mullins, and S. H. Overbury, Surface Science, 457: 45. 51 (2000); https://doi.org/10.1016/S0039-6028(00)00332-0.
- 46. K. Lind, M. Kresse, N. P. Debus, and R. H. Muller, J. Drug Target., 10, No 3: 221 (2002); https://doi.org/10.1080/10611860290022651.

¹E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S. of Ukraine,

UA-03150 Kyiv, Ukraine

- 23, Shevchenko Str.,
- UA-36011 Poltava, Ukraine

³O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,

- 17. General Naumov Str.,
- UA-03164 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Scheme of electron beam evaporation and condensation in vacuum from two independent sources onto a fixed water-cooled copper substrate during the synthesis of Fe (Fe₃O₄) nanoparticles in a porous NaCl matrix.

² Fig. 2. 3D image (a) and surface view (6) of the initial condensate 29 wt.% Fe + NaCl obtained by EB-PVD at a substrate temperature of 45°C.

³ Fig. 3. The microstructure of the transverse cleavage of the initial condensate 29 wt.% Fe + NaCl obtained by EB-PVD at a substrate temperature of 45°C (see Table 1).

⁴ **TABLE 1.** The elemental composition of the transverse cleavage of porous condensate 29 wt.% Fe + NaCl obtained at a substrate temperature of 45° C (see Fig. 2).

⁵ Fig. 4. Diffraction patterns of condensate samples 29 wt.% Fe + NaCl source (a) and after washing from NaCl (δ). g-FeOOH—γ-phase FeOOH, a-FeOOH—α-phase FeOOH.

⁶ Table 2. The phase composition of the starting condensate 29 wt.% Fe + NaCl and after washing from NaCl.

⁷ Fig. 5. The microstructure processed in the Statgraphics program (a), the particle size distribution (δ), and the volume distribution (ϵ) of the powder particle size after grinding the condensate 29 wt.% Fe + NaCl in agate mortar.

⁸ Fig. 6. O/Fe ratio in Fe-NaCl condensates obtained at 45°C (1) and 400°C (2), depending on the Fe content.

⁹ Fig. 7. Change in the average particle size of Fe_3O_4 in Fe–NaCl condensates depending on the substrate temperature T_n . 1 — from TEM studies; 2 — from XRF.

¹⁰ Fig. 8. Microstructure (a), (b), (c) and X-ray diffraction patterns (b), (c), (c) of Fe₃O₄ nanoparticles in Fe-NaCl condensates depending on the substrate temperature T_{μ} : (a), (b) = 30°C, (e), (z) -100° C, (d), (e) -220° C. ¹¹ Fig. 9. Kinetics of the relative change in the mass of NaCl (1) condensates and 29 wt.% Fe

+ NaCl (2) with a differential curve (3) during cyclic heating/cooling in air.
 ¹² TABLE 3. The effect of uncoated magnetite nanoparticles (6.75 mg Fe/kg) on haematologi-

cal parameters 3 and 72 hours after blood removal ($M \pm m$).

^{11.} Kazimir Malevich Str.,

²Ukrainian Medical Stomatological Academy,

PACS numbers: 61.05.cp, 61.43.Gt, 68.37.Lp, 81.05.Je, 81.07.Wx, 81.20.Wk

Mexанохемічна синтеза нанопорошків боридосиліцидних композицій

I. В. Кудь, Л. I. Єременко, Л. А. Крушинська, Д. П. Зяткевич, О. Б. Згалат-Лозинський, Р. В. Литвин, О. В. Мисливченко

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, вул. Кржижановського, 3, 03142 Київ, Україна

Представлено експериментальні результати вивчення механосинтези композиційного порошку системи TiB_2 -MoSi₂ в широкій концентраційній області з вмістом 20–60 мас.% MoSi₂. Показано, що при механосинтезі багатокомпонентних реакційних сумішей (Ti + B + Mo + Si) одержати двофазний композиційний порошок TiB_2 -MoSi₂ в області концентрацій 40–80 мас.% TiB_2 неможливо, і кінцевим продуктом взаємодії є суміш фаз: твердий розчин (Ti,Mo)B₂, Mo₃Si, Mo₅Si₃, MoB₂. Для реакційної суміші (Ti + B + MoSi₂) двофазний композиційний порошок (TiB₂ i MoSi₂) утворюється за 30 хв. при співвідношенні маси куль до маси порошку 10:1. Результати математичного моделювання розподілу контактів між порошковими частинками реакційних сумішей добре погоджуються з експериментальними результатами механосинтези.

Experimental results of an investigation of the mechanochemical synthesis of composite powder of the TiB_2 -MoSi₂ system in a wide concentration range with a MoSi₂ content of 20–60 mass.% are presented. As shown, it is impossible to obtain a two-phase TiB_2 -MoSi₂ composite powder during mechanosynthesis of multicomponent (Ti + B + Mo + Si) reaction mixtures in the concentration range 40–80 mass.% TiB_2 , and the final product is a mixture of the following phases: the solid solution (Ti,Mo)B₂, Mo₃Si, Mo₅Si₃, MoB₂. For the (Ti + B + MoSi₂) reaction mixture, a two-phase composite powder (TiB₂ and MoSi₂) forms within 30 min at the ball-to-powder mass ratio 10:1. The results of mathematical modelling of the distribution of contacts between powder particles of the reaction mixtures agree well with the experimental results of mechanosynthesis.

Представлены экспериментальные результаты изучения механосинтеза композиционного порошка системы TiB_2-MoSi_2 в широкой концентрационной области с содержанием 20–60 масс.% $MoSi_2$. Показано, что при механосинтезе многокомпонентных реакционных смесей (Ti + B +

+ Мо + Si) получить двухфазный композиционный порошок TiB_2-MoSi_2 в области концентраций 40–80 масс.% TiB_2 невозможно, и конечным продуктом взаимодействия является смесь фаз: твёрдый раствор (Ti,Mo)B₂, Mo₃Si, Mo₅Si₃, MoB₂. Для реакционной смеси (Ti + B + MoSi₂) двухфазный композиционный порошок (TiB₂ и MoSi₂), образуется за 30 мин при соотношении массы шаров к массе порошка 10:1. Результаты математического моделирования распределения контактов между порошковыми частичками реакционной смеси хорошо согласуются с экспериментальными результатами механосинтеза.

Ключові слова: механосинтеза, композиційні порошки, борид титану, дисиліцид молібдену, контакти, математичне моделювання.

Key words: mechanosynthesis, composite powders, titanium boride, molybdenum disilicide, contacts, mathematical modelling.

Ключевые слова: механосинтез, композиционные порошки, борид титана, дисилицид молибдена, контакты, математическое моделирование.

(Отримано 6 грудня 2019 р.)

1. ВСТУП

Бориди та силіциди перехідних металів посідають особливе місце серед сучасних високотемпературних конструкційних матеріялів, призначених для роботи в умовах високих температур, абразивного та гідроабразивного зношування в аґресивних середовищах. Широке коло стандартних і потенційних застосувань боридів перехідних металів визначають, насамперед, їхні високі температура топлення, твердість, механічна міцність, стійкість до термоудару, корозійна стійкість, хемічна інертність, електро- та теплопровідність [1, 2]. Силіциди перехідних металів, окрім високих температур топлення, механічних властивостей, термостійкости, мають надзвичайно високу стійкість до окиснення завдяки утворенню непроникного самозаліковуваного шару діоксиду кремнію на цих матеріялах за високих температур [3, 4]. У складі композиційної кераміки на основі боридів перехідних металів вони поліпшують її консолідацію, сприяють одержанню більшої щільности продуктів після спікання, а також пониженню температури спікання, тим самим запобігаючи росту зерна [5, 6].

Останнім часом особливої актуальности набувають дослідження методів одержання порошків тяжкотопких сполук у нанорозмірному стані, які уможливлюють одержувати матеріяли з підвищеними властивостями та навіть відмінними від властивостей таких же матеріялів у мікронному стані.

Наші дослідження в області механосинтези тяжкотопких спо-

лук уможливили встановити особливості механізму утворення як диборидів, так і дисиліцидів. Дибориди металів IV та V груп (Ті, Zr, V, Nb) і дисиліциди металів V періоду незалежно від групи (Zr, Nb, Mo) утворюються за механізмом механічно стимульованої реакції (МСР) типу самопоширюваної високотемпературної синтези (СВС). Для решти перехідних металів формування сполук відбувається за механізмом твердофазної дифузії (ТД), і одержаний продукт потребує подальшого низькотемпературного відпалу у вакуумі в інтервалі 600-800°С. Аналіза одержаних даних свідчить, що механосинтеза за режимом МСР притаманна тільки сполукам із високим екзоефектом хемічної реакції. При вивченні стадійности процесів твердофазної взаємодії в складних системах, що мають місце при механосинтезі, показано, що фазовий склад кінцевого продукту (тверді розчини або композиційні матеріяли) залежить від области концентрації на діяграмі стану, якій відповідає склад суміші [7–11].

Метою даної роботи є дослідження механосинтези композиційних порошків системи TiB₂-MoSi₂ з широкою областю концентрації.

2. МАТЕРІЯЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Механосинтезу композиційних порошків TiB_2-MoSi_2 із вмістом 20–60 мас.% $MoSi_2$ здійснювали в планетарному млині AIP-0,015 в середовищі арґону при співвідношенні маси куль до маси порошку (СКП) 10:1 та 20:1 протягом 30–60 хв. Як вихідні компоненти використовували порошки Ті, В, Мо і Si. Продукти механосинтези оцінювали за результатами рентґенофазової (РФА), електронно-мікроскопічної та фотонно-кореляційної спектроскопічної (PCS) аналіз.

Різні рівні екзотермічности реакції утворення TiB_2 та MoSi_2 визначають величини $T_{\text{адіяб.}} = \Delta H_{298}/C_{298}$, де ΔH_{298} — ентальпія утворення, C_{298} — теплота утворення сполук [10]. Розраховані нами значення $T_{\text{адіяб.}}$ для TiB_2 і MoSi_2 складають 7232 К і 1863 К відповідно. Це свідчить про те, що утворення TiB_2 та MoSi_2 в процесі механосинтези перебігає за механізмом MCP. Можна припустити, що теплова енергія «вибуху» в процесі утворення TiB_2 за рахунок постійного перемішування реакційної суміші (Ti + B + Mo + Si) залучить у фронт реакції весь її об'єм.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

В таблиці 1 представлено дані РФА продуктів механосинтези. Механосинтеза TiB_2 та $MoSi_2$ за раніше встановленим нами ре-

Реакційна суміш,	Режими механосинтези		Форорий очнов	Періоди ґратниці	
склад, мас.%	скп	Час оброблення, хв.	Фазовии склад	фази ТіВ ₂ , нм	
TiB_2	10:1	30	TiB_2	a = 0,3029 c = 0,3227	
MoSi_2	10:1	60	α-MoSi ₂ , Mo _{слід.}	—	
	10:1 MoSi ₂ 20:1	30	TiB ₂ , Mo ₃ Si, Mo	—	
<i>Суміш 1</i> 80 тів – 20 Мобі		60	TiB ₂ , Mo ₃ Si, Mo ₅ Si ₃	—	
$3011D_22010001_2$		30	${{\operatorname{TiB}}_2},\ {\operatorname{Mo}}_3{\operatorname{Si}},\ {\operatorname{Mo}}_5{\operatorname{Si}}_3,\ {\operatorname{Ti}}_5{\operatorname{Si}}_3$	a = 0,3039 c = 0,3234	
Суміш 2 60 ТіВ ₂ -40 МоSi ₂	20:1	30	TiB ₂ , β-MoSi ₂ , Mo ₃ Si, Mo	a = 0,3043 c = 0,3231	
Суміш 3 50 TiB ₂ -50 MoSi ₂	20:1	30	TiB ₂ , Mo, β-MoSi ₂ , Mo ₃ Si	a = 0,3044 c = 0,3230	
Суміш 4 40 TiB ₂ -60 MoSi ₂	20:1	30	Ti, Mo, TiB_2	a = 0,3044 c = 0,3235	

ТАБЛИЦЯ 1. Результати РФА після механосинтези реакційної суміші (Ti + B + Mo + Si).¹

жимом [1, 11] уможливила одержати нанодисперсний порошок. Технологічні параметри механосинтези вищезгаданих сполук, які є основними фазами композиційного матеріялу, брали до уваги для відпрацювання режимів одержання матеріялу складу 80 мас.% ТіВ₂-20 мас.% МоSi₂. Було встановлено, що навіть при збільшенні СКП 20:1 одержати двофазний продукт не вдалося. Склад кінцевого продукту є сумішшю фаз: TiB_2 , Mo_3Si , Mo_5Si_3 і Ті₅Si₃. Основна фаза — ТіВ₂, судячи по змінах періодів ґратниці, є твердим розчином (Ті,Мо)В2. В процесі механосинтези тривалості індукційного періоду утворення сполук значно відрізняються (для TiB₂ він складає 10-15 хв. [1], для MoSi₂ — 60-90 хв. [7]). Фаза TiB₂, що утворюється в перші 15 хв. синтези за рахунок високої твердости (28-34 ГПа) [2] при довготривалому оброблянні, приводить до намелу заліза (за 30 хв. — 1,31 мас.%). Беручи до уваги, що намел заліза є небажаним, нами вибрано оптимальний режим механосинтези: СКП 20:1 за тривалости у 30 хв.

Згідно з даними РФА продуктів механосинтези реакційних сумішей різного складу (суміші 2-4), показано, що для всіх реакційних сумішей одержати двофазний продукт не вдалося; однак спостерігаються зміни як фазового складу, так і їх кількісного перерозподілу (рис. 1). Для всіх сумішей утворюється твердий розчин (Ті,Мо)В₂, про що свідчить зміна періодів ґратниці. У ви-



Рис. 1. Дифрактограми продуктів механосинтези (СКП 20:1, 30 хв.) реакційних сумішей TiB_2 -40 мас.% $MoSi_2$ (2), TiB_2 -50 мас.% $MoSi_2$ (3) і TiB_2 -60 мас.% $MoSi_2$ (4).²

падку сумішей 2 та 3 фіксується утворення фази β -MoSi₂. Відсутність піків кремнію на дифрактограмах продуктів механосинтези пов'язана з його дисперґуванням, деформацією кристалічної ґратниці та переходом у рентґеноаморфний стан, що підтверджено даними просвітлювальної електронної мікроскопії [11].

Аналіза одержаних результатів уможливлює зробити висновок, що утворення TiB_2 здійснюється за механізмом MCP, де тривалість першого етапу (індукційного періоду), протягом якого система досягає критичного стану до «вибуху», складає 10–15 хв. (в умовах експерименту). Другий етап, — «вибух», — продовжується декілька секунд, а третій, — розповсюдження теплового фронту реакції на весь об'єм, — може займати до 5–20 хв. [12]. В нашому випадку при технологічних параметрах механосинтези (СКП 20:1 і тривалості у 30 хв.) на третьому етапі теплова енергія «вибуху»

гаситься за рахунок втрати тепла на присутніх вихідних елементах і розмельних тілах, і швидкість фронту горіння істотно зменшується. Це приводить до неможливости досягнення критичного стану системи Мо–Si для здійснення реакції за механізмом МСР у «вибуховому» режимі й утворення фази MoSi₂. Як було показано нами раніше [7], індукційний період для утворення MoSi₂ складає 90 хв.

В процесі механосинтези одержати двофазний порошок композиційного матеріялу TiB₂-MoSi₂ з простих елементів у широкій області концентрацій неможливо, і кінцеві продукти потребують низькотемпературного гомогенізувального відпалу.

На наш погляд, у випадку, коли складові композиційного матеріялу мають різний рівень екзотермічности реакції їхнього утворення, доцільно, як вихідні компоненти реакційної суміші, використовувати синтезовану сполуку із меншим значенням $T_{\rm адіяб.}$ (в нашому випадку ${\rm MoSi}_2$). Для підтвердження цього проведено механосинтезу композиційного матеріялу складу ${\rm TiB}_2$ -20 мас.% ${\rm MoSi}_2$, де в реакційній суміші, окрім титану та бору, присутній попередньо механосинтезований порошок ${\rm MoSi}_2$. Дані представлено в табл. 2.

Дані РФА свідчать про те, що продуктом механосинтези (СКП 10:1, 15 хв.) є Ті, α -MoSi₂, β -MoSi₂ та TiB₂. Можна припустити, що завдяки присутності нанодисперсного порошку MoSi₂ має місце ізоляція крупнозернистого порошку титану, що приводить до сповільнення утворення TiB₂, і тому в продуктах механосинтези фіксується титан. В той же час, за рахунок механоактивації нанопорошку дисиліциду молібдену відбувається часткове поліморфне перетворення α -MoSi₂ в метастабільну фазу β -MoSi₂. Подальше збільшення часу механооброблення до 30 хв. приводить до повного формування фази TiB₂. Присутність у кінцевому продукті метастабільної фази β-MoSi₂ та слідів нижчих силіцидів підтверджує, на наш погляд, повне завершення поліморфного перетворення α -MoSi₂ $\rightarrow \beta$ -MoSi₂ та незначний розпад метастабільної фази β-MoSi₂ [13]. РФА даних підтверджує, що при механосинтезі (СКП 10:1, 30 хв.) одержано двофазний композиційний порошок системи TiB₂-MoSi₂.

Неможливість одержання двофазного продукту для сумішей 1–4 можна пояснити з урахуванням об'ємної долі кожного елементу вихідних компонент, а саме, щільности та кількости. Для оцінки взаємодії компонент реакційної суміші виконано моделювання розподілу контактів між частинками порошку в широкій області концентрацій.

На рисунку 2 представлено розрахунок розподілу контактів у системі Ті-В-Мо-Si для різних співвідношень складу та розмірів частинок титану, молібдену та кремнію в реакційних сумішах,

Реакційна суміш,	іна Режими 1, механосинтези		Ф аларий	Періоди ґратниці
розрахована	сип	Час оброблення,	Фазовии склад	фази ТіВ ₂ , нм
на склад, мас.%	UNII	XB.		
$90 \text{ TiP} = 90 \text{ M}_{2} \text{ Gi}$	10.1	15	Ti, α-MoSi ₂ , β-MoSi ₂ , TiB ₂	a = 0,3028 c = 0,3227
$110_2^{-20} \text{ MOSI}_2$		30	TiB_2 , β -MoSi ₂ , Mo ₅ Si _{3ex} , Mo ₃ Si _{ex}	a = 0,3029 c = 0,3228

ТАБЛИЦЯ 2. Результати РФА після механосинтезу реакційної суміші (Ti + B + MoSi₂).³



Рис. 2. Розподіл контактів в системі Ті-В-Мо-Si для різних співвідношень складу і розмірів частинок титану, молібдену та кремнію.⁴

що наглядно демонструє кардинальну відміну вмісту складових Ті та В від вмісту Мо та Si.

Таким чином, у полідисперсній суміші порошків розраховане число контактів у реакційній парі Ті–В значно переважає значення для пари Mo–Si за умови $d(\text{Ti})/d(\text{Mo,Si}) \approx 20$. З точки зору внутрішньої геометрії системи взаємодія компонент у реакційній парі Mo–Si є недостатньою для синтези MoSi₂.

За даними аналізатора CILAS 990 Liquid механосинтезований



Рис. 3. Розподіл розміру частинок порошків, одержаних при механосинтезі TiB_2-20 мас.% $MoSi_2$.⁵



Рис. 4. Мікрофотографії частинок порошку композиційного матеріялу TiB₂-20 мас.% MoSi₂ за різних збільшень.⁶

порошок TiB_2-20 мас.% $MoSi_2$ відноситься до зразків з полімодальним розподілом частинок за розмірами, середній розмір яких складає $\cong 9$ мкм (рис. 3).

Мікрофотографії порошку (рис. 4, *a*) вказують, що дані середнього розміру відповідають розміру аґломератів. При вищому збільшенні (рис. 4, *б*) чітко видно, що аґломерати складаються із дрібніших частинок.

4. ВИСНОВКИ

Дослідження механосинтези нанопорошків композиційного матеріялу в системі TiB_2 -MoSi₂, де кожна складова відноситься до тяжкотопкої сполуки з високою екзотермічністю реакції її утворення, показали, що для одержання двофазного продукту доці-

льно, як одну з компонент реакційної суміші, використовувати готову сполуку $MoSi_2$ з меншим рівнем екзотермічности. Механосинтезою реакційних сумішей вихідних компонент (Ti+B+Mo+Si) одержати двофазний композиційний порошок TiB_2-MoSi_2 в області концентрацій 40–80 мас.% TiB_2 неможливо, а продуктом взаємодії є суміш фаз: твердий розчин (Ti,Mo) B_2 , Mo_3Si , Mo_5Si_3 , MoB_2 . Для реакційної суміші $Ti+B+MoSi_2$ двофазний композиційний порошок (TiB_2 і $MoSi_2$), утворюється впродовж 30 хв. при СКП 10:1.

Розрахунок розподілу контактів між частинками порошків Ті, В, Мо та Si виявив недостатню середню кількість контактів між частинками молібдену та кремнію, що заважає перебігу реакції синтези MoSi₂. Для суміші із окремо механосинтезованим нанорозмірним порошком MoSi₂ має місце потрапляння його на поверхню частинок титану і бору та блокування контактів між ними, за рахунок чого середня кількість контактів типу Ті-В понижується на третину. Результати математичного моделювання розподілу контактів між порошковими частинками реакційних сумішей добре узгоджуються з експериментальними результати механосинтези.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

- Г. Н. Макаренко, Л. А. Крушинская, И. И. Тимофеева, В. Е. Мацера, М. А. Васильковская, И. В. Уварова, Порошковая металлургия, 53, № 9– 10: 24 (2014).
- 2. Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов, П. Д. Пешев, Высокотемпературные бориды (Москва: Металлургия: 1991).
- 3. J. Xu, S. Jiang, and Y. Wang, ACS Appl. Mater. Inter., 2, No. 1: 301 (2010).
- 4. M. Khail, M. Beaudhuin, B. Villeroy, D. Ravot, and R. Viennois, J. Alloys Compd., 662: 150 (2016).
- Г. Н. Макаренко, Л. А. Крушинская, И. И. Тимофеева, М. А. Васильковская, В. Е. Мацера, Д. П. Зяткевич, В. К. Медюх, Р. М. Медюх, В. Ф. Лабунец, И. В. Уварова, Порошковая металлургия, 56, № 9-10: 3 (2017).
- T. S. R. Ch. Murthy, B. Basu, R. Balasubramaniam, A. K. Suri,
 C. Subramanian, and R. K. Fotedar, J. Am. Ceram. Soc., 89, No. 1: 131 (2006).
- 7. I. Kud, L. Ieremenko, L. Likhoded et al., Am. J. Mater. Sci., 2, No. 6: 202 (2012).
- 8. B. K. Yen, J. Appl. Phys., 89, No. 2: 1477 (2001).
- 9. B. K. Yen, T. Aizawa, and J. Kihara, *Mater. Sci. Eng.*, A220, Nos. 1–2: 8 (1996).
- 10. Z. Munir and V. Anselmi-Tamburini, Mater. Sci. Rep., 3: 277 (1989).
- 11. І. В. Кудь, Л. І. Єременко, Л. С. Лиходід, М. А. Васильківська, Д. П. Зяткевич, Порошкова металургія, 58, № 3-4: 22 (2019).
- 12. G. B. Schaffer and P. G. McCormick, Scr. Metall., 23, No. 6: 835 (1989).
- 13. C. Gras, F. Charlot, E. Gaffet, F. Bernard, and J. C. Niepce, Acta Mater.,

47, No. 7: 2113 (1999).

REFERENCES

- G. N. Makarenko, L. A. Krushinskaya, I. I. Timofeeva, V. E. Matsera, M. A. Vasil'kivska, and I. V. Uvarova, *Powder Metall. Met. Ceram.*, 53, Nos. 9-10: 514 (2015).
- 2. T. I. Serebryakova, V. A. Neronov, and P. D. Peshev, *Vysokotemperaturnyye Boridy* (Moscow: Metallurgiya: 1991) (in Russian).
- 3. J. Xu, S. Jiang, and Y. Wang, ACS Appl Mater. Inter., 2, No. 1: 301 (2010).
- 4. M. Khail, M. Beaudhuin, B. Villeroy, D. Ravot, and R. Viennois, J. Alloys Compd., 662: 150 (2016).
- G. N. Makarenko, L. A. Krushinskaya, I. I. Timofeeva, M. A. Vasil'kovskaya, V. E. Matsera, D. P. Zyatkevich, V. K. Medyukh, R. M. Medyukh, V. F. Labunets, and I. V. Uvarova, *Powder Metall. Met. Ceram.*, 56, Nos. 9– 10: 487 (2017).
- T. S. R. Ch. Murthy, B. Basu, R. Balasubramaniam, A. K. Suri,
 C. Subramanian, and R. K. Fotedar, J. Am. Ceram. Soc., 89, No. 1: 131 (2006).
- 7. I. Kud, L. Ieremenko, L. Likhoded et al., Am. J. Mater. Sci., 2, No. 6: 202 (2012).
- 8. B. K. Yen, J. Appl. Phys., 89, No. 2: 1477 (2001).
- 9. B. K. Yen, T. Aizawa, and J. Kihara, *Mater. Sci. Eng.*, A220, Nos. 1–2: 8 (1996).
- 10. Z. Munir and V. Anselmi-Tamburini, Mater. Sci. Rep., 3: 277 (1989).
- I. V. Kud', L. I. Ieremenko, L. S. Lykhodid, M. A. Vasylkivska,
 D. P. Zyatkevych, and I. V. Uvarova, *Powder Metall. Met. Ceram.*, 58, Nos. 3-4: 140 (2019).
- 12. G. B. Schaffer and P. G. McCormick, Scr. Metall., 23, No. 6: 835 (1989).
- C. Gras, F. Charlot, E. Gaffet, F. Bernard, and J. C. Niepce, *Acta Mater.*, 47, No. 7: 2113 (1999).

I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine, 3, Krzhyzhanovs'kyy Str.,

UA-03142 Kyiv, Ukraine

 2 Fig. 1. X-ray diffraction patterns of products of mechanosynthesis (BPR 20:1, 30 min) of TiB₂-40 mass.% MoSi₂ (2), TiB₂-50 mass.% MoSi₂ (3), and TiB₂-60 mass.% MoSi₂ (4) reaction mixtures.

 3 TABLE 2. Results of an XRD analysis after mechanical synthesis of the (Ti + B + $Mo\rm{Si}_2)$ reaction mixture.

 4 Fig. 2. Distribution of contacts in the Ti–B–Mo–Si system for different ratios of compositions and sizes of the titanium, molybdenum, and silicon particles.

 5 Fig. 3. Distribution of powder particles obtained during mechanosynthesis of $\rm TiB_2-20~mass.\%~MoSi_2.$

 $^{^1}$ TABLE 1. Results of an XRD analysis after mechanosynthesis of the (Ti + B + Mo + Si) reaction mixture.

 $^{^6}$ Fig. 4. Micrographs of particles of the $\rm TiB_2-20\ mass.\%\ MoSi_2$ composite material at different magnifications.

© 2020 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 47.61.-k, 61.43.Gt, 68.37.Hk, 81.05.Rm, 81.20.Ev, 83.80.Fg, 89.20.Kk

Багатошарові ґранули аміячної селітри з наноструктурованими пористими шарами: технологія виробництва та показники якости

А. Є. Артюхов¹, Я. Крмела²

¹Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна ²Тренчинський університет Александра Дубчека, вул. І. Краску, 491/30, 02001 Пухов, Словаччина

В статті дано обґрунтування можливости одержання пористої аміячної селітри (ПАС) з декількома наноструктурованими пористими шарами у вихрових ґрануляторах. Представлено основні результати досліджень структури нанопористих шарів ґранул ПАС, яких одержано методою зволоження з наступним термообробленням у високотурбулізованому спрямованому (вихровому) потоці сушильного аґента. Показано, що за рахунок підбору гідродинамічних і термодинамічних параметрів роботи вихрового ґранулятора стає можливим одержати задану нанопористу поверхню з визначеним розміром пор. В рамках досліджень запропоновано використання декількох типів зволожувачів і показано особливості структури нанопористого шару залежно від складу зволожувача. В результаті потрібно забезпечити такі властивості ґранул ПАС: збереження первинної кристалічної структури та фазового складу ядра ґранули; міцне ядро без механічних пошкоджень; мінімальну кількість «механічних» пор по всьому об'єму ґранули; внутрішні шари, в яких має бути певна кількість мікропор (розміром менше 2 нм) і мезопор (розміром від 2 до 50 нм); середні шари, які переважно мають складатися з мезопор і деякої кількости макропор (розміром більше 50 нм); поверхню, що складається переважно з макропор. Запропоновано послідовність використання зволожувачів для формування необхідної конфіґурації нанопористого шару (на прикладі ґранул рядової аміячної селітри з двома нанопористими шарами різної структури та додатковим зволоженням водою). Представлено результати визначення вбирної й утримувальної здатностей ґранул ПАС, нанопористі шари якої сформовано різною комбінацією зволожувачів. Запропоновано основні технологічні параметри здійснення процесу формування нанопористих шарів

та алґоритм розрахунку цільового процесу. Наведено приклад конструктивного виконання вихрового ґранулятора для одержання багатошарових ґранул ПАС з нанопористими шарами.

The article gives reasons for the possibility to obtain porous ammonium nitrate (PAN) with several nanostructured porous layers in vortex granulators. The main results of studies regarding the structure of nanoporous layers of PAN granules obtained by the humidification method with subsequent heat treatment in a highly turbulent directed (vortex) flow of the drying agent are presented. As shown, it is possible to obtain a given nanoporous surface with a defined pore size due to the selection of the hydrodynamic and thermodynamic parameters of the vortex granulator. Several types of humidifiers are proposed in this research, and features of the nanoporous layer structure depending on the humidifier composition are shown. As a result, it is necessary to provide the following properties of PAN granules: preservation of the primary crystalline structure and phase composition of the core in the granule; the strong core without mechanical damages; the minimum number of 'mechanical' pores throughout the granules; inner layers, which should have a certain amount of micropores (with size of less than 2 nm) and mesopores (with size of 2 to 50 nm); middle layers, which should preferably consist of mesopores and a number of macropores (over 50 nm); a surface consisting predominantly of macropores. The technique to use humidifiers for formation of necessary configuration of nanoporous layer (on the example of the ordinary ammonium nitrate granules with two nanoporous layers of different structure and additional moistening with water) is proposed. The results regarding the determination of absorptivity and retentivity of PAN granules, nanoporous layers of which are formed by different combinations of humidifiers, are presented. The basic technological parameters to carry out the nanoporous-layers' formation process and the algorithm to calculate the target process are proposed. An example of the constructive implementation of a vortex granulator to obtain multilayer PAN granules with nanoporous layers is demonstrated.

В статье дано обоснование возможности получения пористой аммиачной селитры (ПАС) с несколькими наноструктурированными пористыми слоями в вихревых грануляторах. Представлены основные результаты исследований структуры нанопористых слоёв гранул ПАС, полученных методом увлажнения с последующей термообработкой в высокотурбулизированном направленном (вихревом) потоке сушильного агента. Показано, что за счёт подбора гидродинамических и термодинамических параметров работы вихревого гранулятора становится возможным получить заданную нанопористую поверхность с определённым размером пор. В рамках исследований предложено использование нескольких типов увлажнителей и показаны особенности структуры нанопористого слоя в зависимости от состава увлажнителя. В результате необходимо обеспечить такие свойства гранул ПАС: сохранение первичной кристаллической структуры и фазового состава ядра гранулы; прочное ядро без механических повреждений; минимальное количество «механических» пор по всему объёму гранулы; внутренние слои, в которых должно быть определённое количество микропор (размером менее 2 нм) и мезопор (размером от 2 до 50 нм); средние слои, которые в основном должны состоять из мезопор и некоторого количества макропор (размером более 50 нм); поверхность, состоящую преимущественно из макропор. Предложена последовательность использования увлажнителей для формирования необходимой конфигурации нанопористого слоя (на примере гранул рядовой аммиачной селитры с двумя нанопористыми слоями различной структуры и дополнительным увлажнением водой). Представлены результаты определения поглощающей и удерживающей способностей гранул ПАС, нанопористые слои которой сформированы разной комбинацией увлажнителей. Предложены основные технологические параметры осуществления процесса формирования нанопористых слоёв и алгоритм расчёта целевого процесса. Приведён пример конструктивного исполнения вихревого гранулятора для получения многослойных гранул ПАС с нанопористыми слоями.

Ключові слова: пориста аміячна селітра, нанопориста структура, вихровий ґранулятор, технологія виробництва.

Key words: porous ammonium nitrate, nanoporous structure, vortex granulator, production technology.

Ключевые слова: пористая аммиачная селитра, нанопористая структура, вихревой гранулятор, технология производства.

(Отримано 4 грудня 2019 р.)

1. ВСТУП

Наявність розвиненої поверхневої та внутрішньої нанопористих структур є обов'язковою умовою застосування окремих ґранульованих матеріялів для спеціяльних виробництв. Наявність пор різної конфіґурації уможливлює збільшити питому поверхню масопередачі, забезпечити вбирання необхідної кількости рідкого матеріялу тощо. При цьому важливими характеристиками пористости є розміри та конфіґурація системи пор і закономірності їхніх змін за радіюсом ґранули [1]. Окремо слід виділити таку характеристику пористої поверхні, як відношення площі пор на поверхні ґранул (або площа пор окремих нанопористих шарів у разі створення багатошарових ґранул) в одиниці маси ґранульованого матеріялу. Ця характеристика уможливлює відобразити забезпечене проникнення рідкої (газоподібної) фази всередину ґранули для здійснення цільового процесу.

Забезпечення необхідного розміру (діяпазону розмірів) пор важливе з точки зору співвідношення його з розміром молекули речовини, яка має проникнути в ці пори. Розмір і конфіґурація пор мають бути забезпечені за рахунок оптимального підбору технології формування пористої структури та конструкції основного устаткування для реалізації цього процесу.

Ґранульована аміячна селітра знайшла широке застосування в сільському господарстві як ефективне азотне добриво. Промисловість України випускає рядову аміячну селітру за відпрацьованими технологіями, які постійно удосконалюються ось уже понад п'ятдесят років. У той же час є інше застосування аміячної селітри в промисловості — як компоненти промислової вибухової речовини ANFO (ammonium nitrate/fuel oil). Така пориста аміячна селітра (ПАС) значно відрізняється за своїми властивостями від рядової аміячної селітри. ПАС має мати нанопористу структуру для забезпечення основних функцій — вбирання й утримання дистиляту дизельного палива. Ці властивості ПАС необхідні для успішного використання її як компоненти промислової вибухової речовини ANFO [2–5].

Для проведення вибухових робіт, як показав досвід авторів роботи, може бути використана аміячна селітра будь-якої якости непориста, з дефектами структури, некондиційна (дрібна або зруйнована). Рядова аміячна селітра також може бути компонентою ANFO, проте вона має ряд недоліків.

1. Рядова аміячна селітра покривається спеціяльною оболонкою, яка перешкоджає передчасному розчиненню ґранули після внесення її в ґрунт. Захисна оболонка перешкоджає доступу до внутрішніх пор ґранули.

2. Рядова аміячна селітра може вапнуватися, що призводить до значного пониження (і, фактично, втрати) вибухових властивостей у суміші з дизельним паливом.

3. Рядова аміячна селітра не має достатньої пористости для успішного утримання всередині ґранули дистиляту дизельного палива.

4. Рядова аміячна селітра має певну кількість часу утримання. Проте природа пор є «механічною», а не «модифікаційною», оскільки їх одержано в результаті руйнування ґранули (тріщини, відколи, каверни). Такі пори мають достатньо великий розмір ($10^{-6}-10^{-4}$ м), і утримати в них дистилят дизельного палива достатньо складно (при транспортуванні ANFO до місця проведення вибухових робіт дистилят дизельного палива витікає з ґранули і в кращому випадку затримується на поверхні ґранули, а в гіршому — залишає цю поверхню).

Виробництво ПАС з рядової аміячної селітри методою зволоження та термооброблення (спосіб є одним з найбільш енергетично ефективних і екологічно безпечних, що обґрунтовано в ряді робіт, наприклад [6, 7]) вимагає спеціяльних гідродинамічних і термодинамічних умов, а також раціонального підбору типу та конструкції основного технологічного обладнання ґрануляційної установки. Основне завдання технології одержання ПАС з рядової аміячної селітри — формування мережі нанопор на поверхні ґранули й у приповерхневих шарах зі збереженням міцности ядра [8]. Серію робіт авторів цієї статті [9–11] було присвячено теоретичному опису й експериментальному дослідженню процесу формування нанопористої поверхні ґранул ПАС в апаратах з інтенсивною гідродинамікою — вихрових ґрануляторах із напрямленим псевдозрідженим шаром. Процес зволоження та термооброблення ґранул рядової аміячної селітри (саме вона використовується як вихідна сировина для виробництва ПАС у схемі, яку представлено на рис. 1) з виділенням поверхневої вологи у високотурбулізованому вихровому потоці уможливлює сформувати розвинену нанопористу структуру на поверхні ґранули та в приповерхневих шарах її. Вихрові ґранулятори мають такі переваги [12]:

— можливість істотного зменшення габаритних розмірів (зокрема висоти) робочого простору за рахунок змінної за висотою площі перерізу та можливости внутрішньої циркуляції ретуру;

— контроль часу перебування ґранули в робочому просторі;



Рис. 1. Принципова схема виробництва ПАС: І — зволоження рядової аміячної селітри; П — термічне оброблення та сушіння рядової аміячної селітри після зволоження; ІІІ — фінальне сушіння ґранул ПАС; ІV — очищення відхідних газів.¹

— можливість управління рухом ґранули в робочому просторі;

— можливість створення в робочому просторі ґранулятора інтенсивної турбулентности;

— універсальність (можливість проведення процесів ґрануляції та сушіння в об'ємі одного пристрою);

— технологічність і простота виготовлення;

— можливість швидкого переналагодження та зміни конструктивних і технологічних параметрів у разі переходу на виробництво іншого типу ґранульованого продукту.

В даний час ведеться пошук нових способів одержання ґранул пористої аміячної селітри як компоненти промислових вибухових речовин. Одержані зразки ПАС мають мати високу пористість, достатню міцність, вбирну та утримувальну здатності.

Наявні способи одержання ґранул ПАС засновано на застосуванні пороутворювальних і модифікаційних добавок, що підвищує собівартість готової продукції. Введення таких добавок також може привести до пониження показників міцности ґранул ПАС.

Перед дослідниками поставлено завдання пошуку нових метод одержання ПАС, які мають забезпечити високі показники якости ґранул і зменшити кількість технологічних стадій процесу формування нанопористої структури.

Окремий інтерес також представляє розробка технології виробництва багатошарових ґранул ПАС, кожен з шарів якої має певну площу пор і переважний розмір пор. Ґранула ПАС з різною структурою кожного з нанопористих шарів уможливлює забезпечити вільне проникнення дистиляту дизельного палива через поверхню ґранули та надійне утримання його в об'ємі ґранули.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Результати досліджень, яких було відображено в попередніх роботах авторів цієї статті [13, 14], показали, що різні типи зволожувачів можуть утворювати різні види пор у структурі пористої аміячної селітри після сушіння відповідно до такої класифікації: — тріщини, відколи, каверни («механічні» пори);

— канали різної форми («модифікаційні» пори — мікро-, мезо- і макропори).

Деякі з цих пор утворилися в результаті термічних напруг і недостатньої міцности ядра вихідної ґранули («механічні» пори), деякі — безпосередньо під час процесу сушіння ґранули після зволоження («модифікаційні» пори). Різні типи зволожувачів також істотно впливають на співвідношення величин «механічних» і «модифікаційних» пор.

В результаті проведення досліджень потрібно забезпечити такі

властивості ґранул ПАС:

— збереження первинної кристалічної структури та фазового складу ядра ґранули;

— міцне ядро без механічних пошкоджень;

— мінімальну кількість «механічних» пор по всьому об'єму ґранули;

— внутрішні шари, в яких має бути певна кількість мікропор (розміром менше 2 нм) і мезопор (розміром від 2 до 50 нм);

— середні шари, які переважно мають складатися з мезопор і деякої кількости макропор (розміром більше 50 нм);

— поверхню, що складається переважно з макропор.

Сутність способу одержання багатошарових ґранул пористої аміячної селітри у вихровому ґрануляторі можна описати наступними стадіями.

1. Зволоження ґранули водою з наступним термообробленням — формування внутрішньої нанопористої структури ґранули (мала кількість мікро- і макропор, основна частина — мезопори).

2. Модифікація ґранул розчинами аміячної селітри, карбаміду, суміші аміячної селітри та карбаміду (залежно від необхідних властивостей пор) з наступним термообробленням — формування поверхневих шарів ґранули з деякою кількістю мезопор і переважанням у нанопористій структурі макропор; ця стадія може повторюватися кілька разів.

Застосування запропонованого способу одержання ґранул пористої структури у вихровому газовому потоці уможливлює [15]:

— створити розвинену пористу структуру на її поверхні вже в межах ядра псевдозрідженого шару на початковому етапі контакту з вихровим потоком високотемпературного теплоносія до виходу ґранули на дзеркало псевдозрідженого шару;

— запобігти утворенню ґранул з формою, відмінною від сферичної;

— повністю виключити чинник впливу на дисперґування — нерівномірність надходження до дисперґатора рідкого матеріялу.

В рамках науково-дослідних робіт «Дослідження гідродинамічних та масотеплообмінних характеристик пристроїв з вихровими та високотурбулізованими одно- та двофазними потоками», «Гідродинамічні показники двофазних потоків тепломасообмінного, грануляційного та сепараційного обладнання» на кафедрі «Процеси та обладнання хімічних і нафтопереробних виробництв» Сумського державного університету створено експериментальний стенд для одержання ґранул ПАС (рис. 2).

Термодинамічні умови одержання ґранул ПАС. В ході проведення експериментальних досліджень попередній прогрів ґранул здійснювався до температури у 70°С. При зрошенні зволожувачем з температурою до 50°С відбувається різке (стрибкоподібне) понижен-



Рис. 2. Експериментальний стенд для одержання ґранул ПАС: 1 — компресор; 2 — теплообмінник; 3 — вихровий ґранулятор; 4, 5 — вузол приготування та подачі розчину до секцій вихрового ґранулятора для зволоження ретуру (рядової аміячної селітри); 6, 7 — дисперґатори; 8 — блок подачі ретуру; 9 — місткість готового продукту; 10 — вузол очищення відхідних газів.²

ня середньої температури вихрового псевдозрідженого шару, що приводить до виникнення надлишкових термічних напружень у ґранулі та виникнення «механічних» пор — глибоких тріщин і сколів. При зрошенні зволожувачем з температурою вище 80°С відбувається інтенсивний випар вологи розчину з факелу розпилу зволожувача, що приводить до інтенсивного концентрування його та створення нових центрів кристалізації. Оптимальним є використання зволожувача з температурою, близькою до температури нагрітих ґранул. Після зволоження процес нагрівання ґранул продовжувався до температури у 110–120°С з видаленням парів вологи, яка надійшла з розчином.

Гідродинамічні умови одержання ґранул ПАС. Діяпазон стійкої роботи вихрового ґранулятора визначається двома межами: початок псевдозрідження (перша критична швидкість руху сушильного аґента) та винесення ґранул з робочого простору ґранулятора (перша критична швидкість руху сушильного аґента). Критичні швидкості, як показано в роботах [16–19], залежать від розміру ґранули, її маси (зміну якої зумовлено зволоженням), а також ступеня стиснення потоку ґранул (відношення об'єму, який займають ґранули, до загального об'єму ґранулятора). Розрахунок автоматизовано на базі створеного авторського моделю розрахунку гідродинамічних параметрів роботи вихрового ґранулятора [20, 21] за допомогою програмних продуктів Vortex granulator[©] [22] (рис. 3) і Classification in vortex flow[©] [23] (рис. 4). Прилади та обладнання:

— для визначення гідродинамічних характеристик руху потоків



Рис. 3. Інтерфейс програмного продукту Vortex granulator[©].³



Рис. 4. Інтерфейс програмного продукту Classification in vortex $flow^{@.4}$

— термоанемометр TES-1340;

— для вимірювання температури повітря — ртутний термометр;

— для вимірювання витрати повітря — камерна діяфрагма, вимірювальний перетворювач перепаду тиску;

— для вимірювання витрати води, що надходить до місткости для приготування розчину — ротаметер;

— для вимірювання температури в калорифері — термопара TC10-C, потенціометр реєструвальний самописний КСП-3;

— для вимірювання температури в робочому просторі ґранулятора — тепловізор Fluke Ti25, пірометер Victor 305B;

— для вимірювання вологости ґранул і повітря — мультиметер DT-838, діелькометричний вологомір ИВДМ-2С;

— для визначення міцности ґранул — екстензометер ИПГ-1, прилад для вимірювання міцности МИП-10-1;

— для вимірювання утримувальної здатности ґранул — центрифуґа кутова малогабаритна ЦУМ-1;

— для дослідження мікроструктури ґранул — сканувальний електронний мікроскоп eTescan Vega 3 (для створення вуглецевої плівки на поверхні ґранули — Carbon evaporation head CA7625 та SC7620 high resolution, manual Sputter Coater).

Характер, розмір і кількість пор визначалися за допомогою авторського програмного продукту Converter Image (рис. 5).



Рис. 5. Інтерфейс програмного продукту Converter Image (на правій частині рисунку виділено сектор з прикладами конфіґурації та розміру пор).⁵

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ ЇХ

Результати мікроскопії ґранул ПАС на різних етапах формування багатошарового наноструктурного покриття представлено на рис. 6.

Результати мікроскопії уможливили встановити такі особливості формування структури нанопористого шару та ґранули ПАС в цілому:

— зволоження розчином аміячної селітри уможливлює одержати мережу криволінійних мікропор, в яких дистилят дизельного палива надійно утримується після надходження до об'єму ґранули;

— наступний етап зволоження (розчин аміячної селітри та карбаміду) дає можливість сформувати здебільшого перехідні криволінійні пори;

— додаткове зволоження водою уможливлює одержати на поверхні ґранули прямолінійні макропори, через які дистиляту дизельного палива відкривається доступ до внутрішніх шарів ґранули;

— в цілому запропоновано комбінацію зволожувачів.

В таблиці наведено порівняльну характеристику ґранул ПАС, які були зволожені різними типами рідких матеріялів; на рис. 7 показано властивості наноструктурованих шарів, яких було одержано шляхом термооброблення після зволоження різними типами рідких матеріялів.

Як випливає з аналізи даних таблиці, зі збільшенням циклів



Рис. 6. Результати мікроскопії поверхневої структури нанопористого шару в ґранулі ПАС: a — зволоження розчином аміячної селітри; б — зволоження розчином аміячної селітри та карбаміду (два шари); s — зволоження розчином аміячної селітри + розчин

Тип зволожувача	Міцність, кг/ґранула	Вбирна здатність, %	Утримувальна здатність, %	Відношення площі пор на поверхні шару в одиниці маси ґранульованого матеріялу, м²/кг
Розчин аміячної селітри	0,44	8,3	9,4	2,24
Розчин аміячної селітри + розчин аміячної селіт- ри та карбаміду (два ша- ри)	0,42	8,5	9,8	2,03
Розчин аміячної селітри + розчин аміячної селіт- ри та карбаміду + вода (два шари з додатковим зволоженням)	0,41	8,8	10,1	1,92

ТАБЛИЦЯ. Порівняльна характеристика ґранул ПАС, які були зволожені різними типами рідких матеріялів.⁷

Зволожені гранули, зволожувач-розчин аміачної селітри
 Зарадочнаті дволужи орозомичать розо

🛙 Зволожені гранули, зволожувач-вода

⊠Зволожені гранули, зволожувач-розчин аміачної селітри і карбаміду ∎Гранули аміачної селітри



Рис. 7. Вплив типу зволожувача на характеристики нанопористого шару: кількість пор заданого розміру на одиницю площі (1000 мкм²).⁸

зволоження та термооброблення міцність ґранули понижується. Це пониження не є критичним (нормативне значення — 0,4 кг/ґранула) завдяки високому ступеню турбулізації потоку сушильного аґента та, як наслідок, недовготривалому процесу термооброблення на кожній зі стадій.

Однак збільшення кількости шарів на ґранулі ПАС (наслідком чого є збільшення циклів термооброблення) може зменшити міц-
ність ґранули нижче за нормативне значення. Тому важливою є розробка нових способів термооброблення, які могли б мінімізувати цикли контакту ґранул ПАС із потоком високотемпературного сушильного аґента.

Показники вбирної й утримувальної здатностей збільшуються зі збільшенням циклів зволоження та термооброблення, що пояснюється збільшенням об'єму пор. Збільшення утримувальної здатности додатково можна пояснити раціональним підбором циклів зволоження (типу зволожувача), які забезпечують вільне проникнення дистиляту дизельного палива за рахунок прямих мезо- і макропор, та надійне утримання дистиляту за рахунок розгалуженої мережі криволінійних (звивистих) мікропор. Характер зміни кількости пор заданого розміру підтверджується даними рис. 7.

На базі одержаних результатів (підтвердження оптимальних гідродинамічних і термодинамічних умов одержання наноструктурованих пористих шарів) стає можливою розробка методики технологічного розрахунку стадій зволоження та термооброблення ґранул ПАС.

Початковими даними для технологічного розрахунку процесу одержання нанопористого шару є:

— виробнича потужність ґранулятора $G_{_{\!\!\mathrm{гран}}};$

— фракційний склад ретуру та/чи середній діяметер ретуру d_{cep}^{per} ; — фракційний склад ґранул (апарати для одержання ґранул пористої структури шляхом зволоження з наступним термообробленням);

— початковий і необхідний кінцевий вологовміст ґранули $U_{_{\rm гран}}^{_{
m nou}}$, $U_{_{\rm гран}}^{_{
m kin}}$;

— початковий і необхідний кінцевий вологовміст повітря $U_{\text{пов}}^{\text{поч}}$, $U_{\text{пов}}^{\text{кін}}$.

 $ar{\mathcal{I}}$ іяметер ґранул після нанесення на них плівки товщиною $S_{_{\mathrm{пл}}}$:

$$d_{\rm rp} = d_{\rm cep}^{\rm per} + 2S_{\rm n\pi} \,. \tag{1}$$

Об'єм розчину, який наноситься на одну ґранулу ретуру (рядової аміячної селітри):

$$V_{\rm po3} = 0,523[d_{\rm rp}^3 - (d_{\rm cep}^{\rm per})^3].$$
 (2)

Маса розчину з густиною $\rho_{{}_{pos}}$, який наноситься на одну ґранулу ретуру:

$$m_{\rm pos} = V_{\rm pos} \rho_{\rm pos} \,. \tag{3}$$

Об'єм ґранули ретуру:

$$V_{\rm per} = 0,523(d_{\rm cep}^{\rm per})^3$$
. (4)

Маса ґранули ретуру при густині ретуру $\rho_{\mbox{\tiny per}}$:

$$m_{\rm per} = V_{\rm per} \rho_{\rm per} \,. \tag{5}$$

Маса ґранули після нанесення розчину (розтопу):

$$m_{\rm rp} = m_{\rm per} + m_{\rm pos} \,. \tag{6}$$

Кількість ґранул, вироблена за 1 годину роботи ґранулятора при виробничій потужності $G_{\text{ттан}}$:

$$N = G_{\rm rpah} / m_{\rm rp} \,. \tag{7}$$

Необхідна кількість ретуру:

$$G_{\rm per} = Nm_{\rm pos}.$$
 (8)

Кількість розчину:

$$G_{\rm pos} = G_{\rm rpah} - G_{\rm per} \,. \tag{9}$$

Об'ємна витрата сушильного аґента (повітря), яка необхідна для видалення заданої кількости вологи з ґранул при вмісті води у розчині (розтопі) $x_{\text{вод}}^{\text{роз}}$ та густині повітря $\rho_{\text{пов}}$:

$$V_{\text{nob}} = \frac{G_{\text{po3}} x_{\text{bog}}^{\text{po3}}}{(U_{\text{nob}}^{\text{kil}} - U_{\text{nob}}^{\text{nod}}) \rho_{\text{nob}}}.$$
 (10)

Для одержання багатошарових ґранул розрахунок ведеться за аналогічним алґоритмом з урахуванням кількости шарів та їхньої товщини.

Кількість вологи, яка необхідна для зволоження ґранул від початкового ($U_{\rm rp}^{\rm nou}$) до кінцевого ($U_{\rm rp}^{\rm кін}$) вологовмісту:

$$G_{\text{вол}} = G_{\text{гран}} (U_{\text{гр}}^{\text{кін}} - U_{\text{гр}}^{\text{поч}}).$$
(11)

4. ВИСНОВКИ

Аналіза результатів експериментальних досліджень продемонструвала, що різні типи зволожувачів після стадії термооброблення формують нанопористі шари різної конфіґурації. В окремих випадках це — неглибокі прямолінійні пори, в інших — глибокі та звивисті. Тому процес формування нанопористої структури ґранули ПАС можна здійснювати із застосуванням декількох зрошувачів в об'ємі одного апарату. Така реалізація процесу багаторазово-

416

го зволоження ґранул рядової аміячної селітри з наступним термообробленням у межах багатоступеневих і/або багатофункціональних ґрануляційних апаратів дає задовільні результати.

На рисунках 8, 9 показано конструкції ґрануляторів, в яких реалізовано новий спосіб одержання ґранул ПАС [24, 25] — багатоступеневе зволоження, власне сушіння та додаткове охолодження ґранул готового продукту.

Завданням подальших досліджень є створення та дослідження механізмів підвищення площі нанопор у ґранулах ПАС, віднесеної до одиниці маси ґранульованого матеріялу. Цього можна досягти, зокрема, створенням багатоступеневого фінального сушіння ґранул ПАС в режимі спадної швидкости сушіння. Відпрацювання основних показників роботи сушильного обладнання на стадії фінального сушіння (цю стадію показано на рис. 1) є об'єктом окремого дослідження.

Представлену роботу виконано за підтримки МОН України в рамках проєкту «Малогабаритні енергозберігаючі модулі із застосуванням багатофункціональних апаратів з інтенсивною гідродинамікою для виробництва, модифікації та капсулювання гранул» № 0119U100834 та за підтримки Cultural and Educational Grant Agency of the Slovak Republic (KEGA) в рамках проєкту No. KEGA 002TnUAD-4/2019.



Рис. 8. Багатозонний ґранулятор для одержання багатошарових ґранул ПАС з нанопористою структурою: *а* — розрахункова схема; *б* — модель.⁹



Рис. 9. Багатосекційний ґранулятор для одержання багатошарових ґранул ПАС з нанопористою структурою: *а* — розрахункова схема; *б* — модель.¹⁰

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА-REFERENCES

- 1. G. M. Erode, Ammonium Nitrate Explosives for Civil Applications: Slurries, Emulsions and Ammonium Nitrate Fuel Oils (Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co.: 2013).
- 2. G. Martin and W. Barbour, Industrial Nitrogen Compounds and Explosives, Chemical Manufacture and Analysis (Seaside: Watchmaker Publishing: 2003).
- 3. T. J. Janssen, *Explosive Materials: Classification, Composition and Properties* (New York: Nova Science Publishers, Inc.: 2011).
- 4. B. Zygmunt and D. Buczkowski, Propellants Explos. Pyrotech., 32, No. 5: 411 (2007); https://doi.org/10.1002/prep.200700045.
- 5. N. Kubota, Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion (Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co.: 2015).
- 6. A. E. Artyukhov and V. I. Sklabinskyi, *Nauk. Visnyk Nats. Hirnychoho* Univ., 6: 42 (2013).
- 7. A. E. Artyukhov and N. O. Artyukhova, Springer Proc. Phys., 221: 585 (2019); https://doi.org/10.1007/978-3-030-17759-1_41.
- A. E. Artyukhov, J. Krmela, and O. M. Gavrylenko, J. Nano- Electron. Phys., 11, No. 3: 03033 (2019); https://doi.org/10.21272/jnep.11(3).03033.
- 9. N. O. Artyukhova and J. Krmela, J. Nano- Electron. Phys., 11, No. 4: 04006 (2019); https://doi.org/10.21272/jnep.11(3).04006.
- 10. A. E. Artyukhov, Proc. Int. Conf. NAP, 5, No. 2: 02NEA02 (2016).
- 11. A. E. Artyukhov and A. A. Voznyi, *Proc. Int. Conf. NAP*, **5**, No. 2: 02NEA01 (2016).

- 12. A. V. Ivaniia, A. Y. Artyukhov, and A. I. Olkhovyk, Springer Proc. Phys., 221: 257 (2019); https://doi.org/10.1007/978-3-030-17759-1_18.
- 13. A. Artyukhov and J. Gabrusenoks, Springer Proc. Phys., 210: 301 (2018); https://doi.org/10.1007/978-3-319-91083-3_21.
- 14. A. E. Artyukhov and V. I. Sklabinskyi, J. Nano- Electron. Phys., 9, No. 1: 01015 (2017); https://doi.org/10.21272/jnep.9(1).01015.
- A. E. Artyukhov and V. I. Sklabinskyi, J. Nano- Electron. Phys., 8, No. 4: 04051 (2017); https://doi.org/10.21272/jnep.8(4(1)).04051.
- 16. D. Gidaspow, Multiphase Flow and Fluidization: Continuum and Kinetic Theory Descriptions with Applications (San Diego: Academic Press: 1994).
- 17. W.-C. Yang, Handbook of Fluidization and Fluid-Particle Systems (New York: Marcel Dekker: 2003).
- 18. K. Hiltunen, A. Jäsberg, and S. Kallio, *Multiphase Flow Dynamics. Theory* and Numerics (Helsinki: Edita Prima Oy.: 2009).
- 19. C. T. Crowe, *Multiphase Flow Handbook* (Boca Raton: Taylor & Francis Group: 2006).
- 20. A. E. Artyukhov and V. I. Sklabinskyi, *Chem. Chem. Technol.*, 9, No. 2: 175 (2015); https://doi.org/10.23939/chcht09.02.175.
- A. E. Artyukhov and V. I. Sklabinskyi, Chem. Chem. Technol., 9, No. 3: 337 (2015); https://doi.org/10.23939/chcht09.03.337.
- 22. A. E. Artyukhov, V. K. Obodyak, and P. G. Boyko, *Komp'yuterna Programa «Vortex Granulator»* [Computer Program 'Vortex Granulator'] (Authorship certificate 65140, issued 04.05.2016).
- 23. A. E. Artyukhov, V. K. Obodyak, and P. G. Boyko, *Komp'yuterna Programa «Classification in Vortex Flow»* [Computer Program 'Classification in Vortex Flow'] (Authorship certificate 67472UA, issued 26.08.2016).
- A. E. Artyukhov, V. I. Sklabinskyi, K. V. Moskalenko, and O. V. Kremnyev, and O. V. Vykhrovyy, *Granulyator* [Vortex Granulator]: Patent 112394UA, Int. Cl B01J 2/16 (2006.01) (filed 06.07.2016; issued 12.12.2016, Bulletin No. 23) (in Ukrainian).
- A. E. Artyukhov and A. V. Ivaniia, *Vykhrovyy Granulyator* [Vortex Granulator] (Patent 112921UA, Int. Cl B01J 2/16 (2006.01) (filed 23.06.2016; issued 25.11.2016, Bulletin No. 22) (in Ukrainian).

¹Sumy State University,

UA-40007 Sumy, Ukraine

¹ Fig. 1. Principle scheme of production of PAS: I—hydration of ordinary ammonium nitrate; II—thermal treatment and drying of ordinary ammonium nitrate after hydration; III—final drying of PAN granules; IV—cleaning of waste gases.

² Fig. 2. Experimental stand for obtaining PAN granules: 1—compressor; 2—heat exchanger; 3—vortex granulator; 4, 5—assemblage of preparation and supplying of solution to sections of vortex granulator for moisturizing retour (ordinary ammonium nitrate); 6, 7—dispergators; 8—retour feed block; 9—container of the finished product; 10—waste gas purification assemblage.

³ Fig. 3. 'Vortex granulator©' software interface.

⁴ Fig. 4. 'Classification in vortex flow©' software interface.

 5 Fig. 5. 'Converter Image' software interface. (On the right side of the figure, there is a sector with examples of configuration and size of pores.

^{2,} Rimsky-Korsakov Str.,

²Alexander Dubcek University of Trencin,

^{491/30,} I. Krasku,

⁰²⁰⁰¹ Puchov, Slovak Republic

⁶ Fig. 6. Results of microscopy of the surface structure of the nanoporous layer in the PAN granule: *a*—moistening with ammonium nitrate solution; δ —moistening with solution of ammonium nitrate + with solution of ammonium nitrate and carbamide (two layers); *e*— moistening with solution of ammonium nitrate + with solution of ammonium nitrate and carbamide + with water (additional moistening cycle). ⁷ TABLE. Comparative characteristics of PAN granules, which were moisturized with differ-

 ⁷ TABLE. Comparative characteristics of PAN granules, which were moisturized with different types of liquid materials.
 ⁸ Fig. 7. Effect of moisturizer type on characteristics of nanoporous layer: number of pores of

⁸ Fig. 7. Effect of moisturizer type on characteristics of nanoporous layer: number of pores of a given size per unit of area (1000 μ m²). ⁹ Fig. 8. Multizone granulator for obtaining multilayer PAN granules with nanoporous struc-

⁹ Fig. 8. Multizone granulator for obtaining multilayer PAN granules with nanoporous structure: *a*—design diagram; δ —design model. ¹⁰ Fig. 9. Multisection granulator for obtaining multilayer PAN granules with nanoporous

¹⁰ Fig. 9. Multisection granulator for obtaining multilayer PAN granules with nanoporous structure: a—design diagram; δ —design model.

© 2020 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 47.61.-k, 61.43.Gt, 68.37.Hk, 81.05.Rm, 81.20.Ev, 83.80.Fg, 89.20.Kk

Фінальне сушіння ґранул аміячної селітри з нанопористою структурою в багатоступеневих поличних апаратах: конструктивне виконання та технологічні параметри

Н. О. Артюхова¹, Я. Крмела², В. Крмелова²

¹Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна ²Тренчинський університет Александра Дубчека, вул. І. Краску, 491/30, 02001 Пухов, Словаччина

Статтю присвячено експериментальному дослідженню процесу фінального сушіння ґранул пористої аміячної селітри (ПАС). Обґрунтовано застосування стадії фінального сушіння в загальній технологічній лінії одержання ґранул ПАС з нанопористим поверхневим шаром або багатошарових ґранул ПАС з нанопористою структурою. Описано основні переваги багатоступеневого сушіння у застосуванні до процесу формування нанопористої структури на поверхні ґранули ПАС. Запропоновано інструмент автоматизованого розрахунку гідродинамічних і термодинамічних умов реалізації стадії фінального сушіння. Оцінено вплив часу перебування ґранули ПАС в об'ємі сушарки, характеристик сушильного аґента та ступеня стиснення потоку (відношення об'ємів ґранул ПАС у робочому просторі сушарки та загального об'єму апарату) на характер нанопористої структури ґранули («механічну» чи «модифікаційну» природу пор). Представлено результати мікроскопії ґранул ПАС після кожного з трьох ступенів фінального сушіння (ґранули були зволожені розчином аміячної селітри та пройшли стадію термооброблення у вихровому ґрануляторі), у тому числі в режимах недостатнього, оптимального та завищеного часу перебування ґранули у сушарці. Встановлено вплив ступеня стиснення потоку на якість нанопористої структури ґранул ПАС. Визначено особливості зміни нанопористої структури ґранули та її специфічних властивостей (утримувальної та вбирної здатностей, відносної площі нанопористої поверхні, площі нанопористої поверхні в одиниці маси ґранули ПАС) після кожного зі ступенів фінального сушіння. Результати досліджень уможливили визначити оптимальний час і температурний режим фінального сушіння, а також встановити максимальне навантаження сушильного апарату ґранулами ПАС (максимальний ступінь стиснення потоку), за яких

421

ґранули ПАС практично не мають «механічних» пор.

The article deals with the experimental study regarding the final drying process of porous ammonium nitrate (PAN) granules. The final drying stage implementation in the general technological line to obtain PAN granules with nanoporous layers or multilayer PAN granules with porous structure is substantiated. The main advantages of multistage drving in applying to the nanoporous-structure formation process on the PAN granules are described. The tool for the automated calculation of the hydrodynamic and thermodynamic conditions to carry out the final drying stage is proposed. The influence of the PAN-granules' residence time within the dryer workspace, the drying agent features, and the degree of flow compression (i.e., the ratio of the PAN-granules' volumes within the dryer workspace and the total space of the device) on the nature of the nanoporous structure of the granules (i.e., 'mechanical' or 'modified' nature of the pores) is evaluated. The results of PAN-granules' microscopy after the three stages of final drying are represented (the granules are humidified with ammonium nitrate solution and are heat treated in a vortex granulator), including in the modes of insufficient, optimal, and excessive residence time for the granules. The influence of flow compression degree on the quality of the nanoporous structure in PAN granules is established. The peculiarities of changes of nanoporous granule structure and its specific properties (namely, retentivity and absorptivity, relative area of nanoporous surface, area of nanoporous surface per mass unit of PAN granule) after each stage of final drying are determined. The findings of investigations allow to determine the optimal time and temperature of final drying process as well as to establish the maximum load of the dryer with PAN granules (maximum degree of flow compression), under which PAN granules have no 'mechanical' pores.

Статья посвящена экспериментальному исследованию процесса финальной сушки гранул пористой аммиачной селитры (ПАС). Обосновано применение стадии финальной сушки в общей технологической линии получения гранул ПАС с нанопористым поверхностным слоем или многослойных гранул ПАС с нанопористой структурой. Описаны основные преимущества многоступенчатой сушки в применении к процессу формирования нанопористой структуры гранулы ПАС. Предложен инструмент автоматизированного расчёта гидродинамических и термодинамических условий реализации стадии финальной сушки. Оценено влияние времени пребывания гранулы ПАС в объёме сушилки, характеристик сушильного агента и степени стеснённости потока (отношения объёма гранул ПАС в рабочем пространстве сушилки и общего объёма аппарата) на характер нанопористой структуры гранулы («механическую» или «модификационную» природу пор). Представлены результаты микроскопии гранул ПАС после каждой из трёх ступеней финальной сушки (гранулы были увлажнены раствором аммиачной селитры и прошли стадию термообработки в вихревом грануляторе), в том числе в режимах недостаточного, оптимального и повышенного времени пребывания гранулы в сушилке. Установлено влияние степени стеснённости потока на качество нанопористой структуры гранул ПАС.

Определены особенности изменения нанопористой структуры гранулы и специфических свойств (удерживающей и поглощающей способностей, относительной площади нанопористой поверхности, площади нанопористой поверхности в единице массы гранулы ПАС) после каждой из ступеней финальной сушки. Результаты исследований позволили определить оптимальное время и температурный режим финальной сушки, а также установить максимальную нагрузку сушильного аппарата по гранулам ПАС (максимальную степень стеснённости потока), при которых гранулы ПАС практически не имеют «механических» пор.

Ключові слова: пориста аміячна селітра, нанопориста структура, вихровий ґранулятор, технологія.

Key words: porous ammonium nitrate, nanoporous structure, vortex granulator, technology.

Ключевые слова: пористая аммиачная селитра, нанопористая структура, вихревой гранулятор, технология.

(Отримано 4 грудня 2019 р.)

1. ВСТУП

Гранули аміячної селітри є необхідним компонентом промислових вибухових речовин у суміші з дистилятом дизельного палива (ANFO) [1–4]. Завдяки відносній дешевизні такий тип промислової вибухової речовини уможливлює проводити широкий спектер вибухових робіт у гірничодобувній промисловості [5]. Зазначимо, що найпоширенішим способом створення розвиненої пористої структури ґранул аміячної селітри є додавання у розтоп пороутворювальних і модифікувальних добавок із подальшою кристалізацією цього розтопу [6]. Цей спосіб пов'язаний із погіршенням екологічних умов в зоні виробництва та в реґіоні в цілому [7].

Процес формування нанопористої структури на поверхні та всередині ґранули аміячної селітри способом зволоження з наступним термообробленням (як запропоновано в роботі [8]) супроводжується видобуванням парів води з поверхні ґранул (перший період сушіння — постійна швидкість зневоднення) та з її внутрішніх шарів (другий період сушіння — спадна швидкість зневоднення) [9, 10]. У загальному вигляді процес формування нанопористої структури ґранули можна представити у вигляді послідовности «зволоження-термооброблення 1 (формування нанопористої поверхні)-термооброблення 2 (формування внутрішньої мережі нанопор)». Перші дві стадії (як запропоновано в роботах [11, 12]) з високою ефективністю можна проводити в вихрових ґрануляторах, третю стадію (в разі необхідности) — в сушильних апаратах з різною конфіґурацією псевдозрідженого шару [13]. Третя стадія одержання нанопористої структури у вихрових ґрануляторах може не мати достатню ефективність, а також не завжди є доцільною, як буде показано нижче.

Одержання рівномірної (по всій поверхні ґранули) та розвиненої (в приповерхневих і глибинних шарах, виключаючи ядро ґранули, яке має бути непористим і зберігати нормативні показники міцности) можливе в разі застосування вихрового ґранулятора в певному діяпазоні відносного вмісту ґранул в апараті (ступеня стиснення потоку). У вихрових ґрануляторах із високою питомою продуктивністю (високим ступенем стиснення потоку $\phi = 0,4-0,5$) можуть бути дефекти нанопористої структури, які пов'язані з:

— тривалим і нерівномірним контактом ґранул з гарячим теплоносієм і внаслідок цього виникненням істотних температурних напружень — утворенням тріщин («механічних» пор) всередині ґранули, великої кількости прямих макропор (до 500 нм) і нерівномірної пористої структури на поверхні;

— інтенсивним зіткненням ґранул між собою та стінками апарату внаслідок високого ступеня турбулізації потоку теплоносія відколів, каверн і тріщин на поверхні ґранули.

Уникнути зазначених вище дефектів нанопористої структури ґранули можливо при зменшенні часу контакту ґранули з потоком високотемпературного теплоносія в вихровому ґрануляторі. В такому випадку в цьому апараті буде фактично відбуватися формування нанопористої поверхні в першому періоді сушіння. Для реалізації повного циклу одержання пористої ґранули необхідне зменшення продуктивности ґранулятора.

Кінцеве значення вбирної здатности ґранул ПАС (специфічний показник, який характеризує ступінь проникнення дистиляту дизельного палива в нанопори) може бути підвищено за рахунок більш інтенсивної сушки в період спадної швидкости (другий період сушіння — відповідно до прийнятої термінології; див. рис. 1). Здійснити цей процес при тривалому сушінні в вихровому потоці сушильного аґента можливо лише при зниженні показника міцности ґранули. Для повного завершення процесу сушіння потрібен більший час оброблення, а ґранула через активну турбулізацію потоків може зруйнуватися. Утримувальна здатність теж понижується через руйнування і утворення «механічних» пор (розломів і тріщин).

Гранули ПАС з надлишковою кінцевою вологістю характеризуються такими властивостями:

— недостатньо розвинена нанопориста структура;

— велика кількість «механічних» пор, які мають прямолінійну конфіґурацію;



Рис. 1. Періоди сушіння ґранули ПАС: І — прогрів ґранули; ІІ — період постійної швидкости сушіння; ІІІ — період спадної швидкости сушіння.¹

— неміцне ядро ґранули (внаслідок наявности в ґранулі значної кількости «механічних» пор);

— переважна наявність прямолінійних макропор у нанопористій структурі ґранули, що пояснюється високою інтенсивністю видалення вологи в періоді зростаючої швидкости сушіння (прогрів матеріялу та перший період сушіння — відповідно до прийнятої термінології).

Додаткова стадія фінального сушіння (досушування) в режимі спадної швидкости в активному (але менш турбулізованому) гідродинамічному режимі уможливить досягти таких змін у нанопористій структурі ґранул (в порівнянні з недосушеним зразком): – збільшення кількости мезопор криволінійної конфіґурації;

– збільшення частки криволінійних макропор у загальній кількості нанопор;

- збільшення глибини поверхневих нанопор.

Ці зміни уможливлюють збільшити показник утримувальної здатности ґранул і часу надійного утримання дистиляту дизельного палива в ґранулі.

У даній роботі пропонується введення в наявну технологічну схему одержання ПАС додаткової стадії багатоступінчастого фінального сушіння (досушування) в диференційованому режимі (параметри сушильного аґента та висушуваних ґранул змінюються на кожному ступені досушування) (рис. 2). В якості основного технологічного обладнання на цій стадії пропонується використання ґравітаційних поличних сушарок, які добре зарекомендували себе в технології сушіння пористих концентратів у гірничо-



Рис. 2. Технологічна схема виробництва ПАС (ділянка зволоження та термооброблення). Елементи ділянки: ВГ — вихровий ґранулятор; ГПС — ґравітаційна полична сушарка; Т — теплообмінник; Г — газодувка; Н — насос; К — компресор; Тр — транспортер; Б — бункер. Потоки: 1-1 — ретур (ґранули рядової аміячної селітри); 2-2 — теплоносій (технологічне повітря); 3-3 — зволожувач; 4-4 — повітря для дисперґування зволожувача; 5-5 — ґранули на фінальне сушіння; 6-6 — ґранули на пакування; 7-7 — відпрацьований теплоносій; 8-8 — пара; 9-9 — водяний конденсат.²

добувній промисловості [14].

Отже, для середньотоннажних і великотоннажних установок одержання ПАС стадія фінальної сушки з опціональної перетворюється в обов'язкову. Видалення зв'язаної вологи з внутрішніх шарів ґранули є обов'язковою умовою формування розвиненої мережі криволінійних мікропор для успішного утримання дистиляту дизельного палива (компоненти промислової вибухової речовини).

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

В рамках науково-дослідних робіт «Дослідження гідродинаміч-



Рис. 3. Схема експериментального стенда: ГПС — ґравітаційна полична сушарка; Ц — циклон; В — вентилятор; Є — місткість; 1 — сушильний аґент; 2 — відпрацьований сушильний аґент; 3 — очищений газ; 4 — ґранули ПАС; 5 — ґранули ПАС після стадії фінального сушіння; 6 — дрібні частинки.³

них та масотеплообмінних характеристик пристроїв з вихровими та високотурбулізованими одно- та двофазними потоками», «Гідродинамічні показники двофазних потоків тепломасообмінного, грануляційного та сепараційного обладнання» на кафедрі «Процеси та обладнання хімічних і нафтопереробних виробництв» Сумського державного університету створено експериментальний стенд для стадії фінального сушіння ґранул ПАС (рис. 3).

Загальний вигляд триступеневої ґравітаційної поличної сушарки представлено на рис. 4. В експериментальній сушарці використано ориґінальне конструктивне рішення [15] з розташування кожної полиці з різним зазором по відношенню до стінки апарату. Короткий опис фізичного моделю процесу сушіння подано нижче на базі опису [15].

На верхній похилій контактній полиці при контакті дисперсного матеріялу з сушильним аґентом (прогрівання), де величина зазору має максимальне значення, довжина полиці є мінімальною, що забезпечує мінімально необхідний час контакту фаз і повне прогрівання без перегрівання дисперсного матеріялу, що



Рис. 4. Ґравітаційна полична сушарка: 1 — корпус; 2 — перфоровані полиці.⁴

може неґативно впливати на процес при сушінні термолабільних матеріялів.

В цей же час на ній відбувається видалення дрібної фракції, тобто верхня похила контактна полиця виконує роль сепаратора, що позитивно впливає на формування зваженого шару на наступних полицях контакту завдяки вирівнюванню значення порізности.

На середній похилій контактній полиці, де величина зазору є меншою, при контакті дисперсного матеріялу з сушильним аґентом (видалення вологи з поверхневого шару) час перебування дисперсного матеріялу та контакту з сушильним аґентом збільшується внаслідок збільшення довжини контактної полиці, що сприяє інтенсивному видаленню незв'язаної вологи; при цьому час перебування дисперсного матеріялу на полиці відповідає необхідному значенню часу сушіння в цьому періоді (період постійної швидкости сушіння).

На нижній похилій контактній полиці при контакті дисперсного матеріялу з сушильним аґентом (видалення вологи з глибини матеріялу), де величина зазору має мінімальне значення, довжина полиці є максимальною, що забезпечує ефективне видалення зв'язаної вологи з глибини матеріялу та максимально необхідний час контакту фаз в цьому періоді (період спадання швидкости сушіння).

Якщо проміжок у горизонтальній площині між стінкою корпусу та вільним кінцем похилих контактних полиць буде більшим ніж 0,5 ширини корпусу, то буде відбуватися короткочасний контакт дисперсного матеріялу та сушильного аґента без прогрівання дисперсного матеріялу до необхідної температури і одночасне видалення дрібної фракції, що буде неґативно впливати на якість висушеного дисперсного матеріялу.

Якщо проміжок у горизонтальній площині між стінкою корпусу та вільним кінцем похилих контактних полиць буде меншим ніж 0,15 ширини корпусу, то буде відбуватися перегрів матеріялу, його розтріскування та руйнування внаслідок довготривалого контакту з сушильним аґентом, що буде неґативно впливати на якість висушеного дисперсного матеріялу.

Розрахунок технологічних параметрів роботи ґравітаційної поличної сушарки, зокрема, часу перебування ґранул ПАС і температурно-вологісних показників потоків проводився відповідно до авторського математичного моделю [16] із застосуванням програмного продукту Multistage fluidizer[©] [17] (рис. 5).

При цьому програмний продукт уможливлює проводити розрахунок технологічних параметрів процесу одержання ґранул ПАС з нанопористою структурою залежно від конструктивних особливостей перфорованого поличного контакту.

Приклад розрахунку часу перебування ґранули ПАС в робочому просторі сушарки наведено на рис. 6, приклад розрахунку температурно-вологісних характеристик потоків — на рис. 7.

Прилади й обладнання:

для визначення гідродинамічних характеристик руху потоків
 термоанемометр TES-1340;

- для вимірювання температури повітря — ртутний термометер;

– для вимірювання витрати повітря — камерна діяфрагма, вимірювальний перетворювач перепаду тиску;

 – для вимірювання витрати води, що надходить до місткости для приготування розчину, — ротаметр;

– для вимірювання температури в калорифері — термопара TC10-C, потенціометр реєструвальний самописний КСП-+/3;

– для вимірювання температури в робочому просторі ґранулятора — тепловізор Fluke Ti25, пірометр Victor 305B-*;

– для вимірювання вологости ґранул і повітря — мультиметер DT-838, діелькометричний вологомір ИВДМ-2С;

– для визначення міцности ґранул — екстензометер ИПГ-1, прилад для вимірювання міцности МИП-10-1;

– для вимірювання утримувальної здатности ґранул — центрифуґа кутова малогабаритна ЦУМ-1;

– для дослідження мікроструктури ґранул — сканувальний електронний мікроскоп eTescan Vega 3 (для створення вуглецевої плівки на поверхні ґранули — Carbon evaporation head CA7625 та SC7620 high resolution, manual Sputter Coater).

Bate of gut Bow Q(m ² ds) Radius of the gas Fill Radius of the gas Fill Radius of the gas Fill Status of the gas Fill Status of the gas Fill Status of the gas Oversitive M(m) Status of the gas Fill Fill Forstation back disanster d(m) Status of the gas Fill Status of the fill Fill Fill Fill Fill	titlal data mula $r_{gr}(m)$ L $r_{gr}(hrit^{2})$ $titlal (data r_{gr}(m) LL_{1} L_{2}L_{2}r_{2}$
Bate of gut Bow Q(m ² /s) Radius of the gas PF Consult dentify PF Consult dentify PF Consult dentify PF Consult dentify Overall widdl, of denties M(m) Bit PF Consult dentify PF PF PF Consult dentify PF Consult dentify PF Consu	$\frac{\operatorname{nutle} \operatorname{r_{g}(n)}}{\operatorname{sp}(\operatorname{dis}^{1/2})} \qquad \qquad L$ $L_1 \qquad \qquad L_2$ $L_1 \qquad \qquad L_2$ $L_1 \qquad \qquad L_2$ $L_1 \qquad \qquad L_2$ $L_2 \qquad \qquad L_2$ $L_1 \qquad \qquad L_2$ $L_2 \qquad \qquad L_2$ $L_1 \qquad \qquad L_2$
23 2.01 24 2.01 25.01 Consult density 26.01 Consult density 27.01 Consult density 28.01 Consult density	e_{g} district ¹) $f(w^{2})$ $f(w^{2})$ L_{1} L_{2} L_{2} L_{2} L_{2} L_{3} L_{2} L_{2} L_{3} L_{2} L_{3} L_{2} L_{3} L_{2} L_{3} L_{2} L_{3} L_{2} L_{3} L
argib of divise L(m) Granute data(ir y) 35 1000 36 1000 37 1000 38 1000 39 1 39 1 30 1 30 1 30 1 30 1 30 1 30 1 300 1 301 1 302 1 303 1 304 1 305 1 306 1 307 1 308 1 309 1 300 1 301 1 302 1 303 1 304 1 305 1 306 1 305 1 306 1 305 1 306 1 305 1 306 1 305 1 306 1 305 1 306 1 305 1 306 1 307 1 <td>$L_1 \qquad L_2 \qquad L_3 \qquad L_3 \qquad L_2 \qquad L_3$</td>	$L_1 \qquad L_2 \qquad L_3 \qquad L_3 \qquad L_2 \qquad L_3 $
16 1800 Drenal widd, of denice M(m) Gar density optical aragt, of a denice M(m) Gar density optical aragt, of a denice M(m) Accelerations of p 36 Sain 37 Barbard Market M(m) 38 Barbard Market Market M(m) 39 Barbard Market Market M(m) 30 Barbard Market Market M(m) 303 Barbard Market Market M(m) 304 Barbard Market Mark	$L_1 \qquad L_2$
Joecall wild, o römsen könn) Gur dennik p., föge angth of sånk kir, (sn) I 3 Arcslandins af gr korper af persförsation (free area) å 10 Ber i stanse er sällt 10 Ber i stanse er sällt 10 Ber i stanse er sällt 11 Arcslanding för sällt sällt (för gr) 12 Sall 13 Gur afte of abelt (för gr) 14 Gur afte of abelt (för gr) 15 Gur afte of abelt (för gr)	give?) reverty grave?) L_1 L_2 L_2 L_2 L_1 L_2
#	restry g(nul ²) L_1 L_2 nissis dispersed phase in a
angh Ghabal L(n) Acceleration at p hypre afperformin (free area) 8 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10	ravity g(sulf) L_1 L_2 signs f S_1 $0 \circ 0 \circ 0$ mi of a dispersed phase in a S_1 $0 \circ 0 \circ 0$ S_2 S_3 S_4 S_5
3 1000 Argere af performation (free acres) 8 Resistance confili 101 Determine performation (free acres) 8 trainstitum blee diameter d(m) Value static confilication (free acres) 8 400 Value static confilication (free acres) 9 400 Value static confilication (free acres) 9 50 two phase affects 51 two phase affects 52 two phase affects 53 two phase affects 54 two phase affects 55 two phase affects 56 two phase affects 57 two phase affects	ne of a dispersed phase in a
Impere af preferacion (free area) 6 Restutance costili (d) 5.4 verbration hole diameter d(m) 5.4 000 trop place flow (m) 001 trop place flow (m) 002 trop place flow (m) 013 Coefficient that to global (m) 02 Coefficient that to global (m)	cient 5 mt of a disperved phase in a S_1 S_2 S_3 S_4 S_5
13).41 100).41 100 Valuanciar d(n) 100 Valuanciar d(n) 100 (1) 100 (1) 101 (1) 102 (1) 103 (1) 104 (1) 105 (1) 106 (1) 107 (1) 108 (1) 109 (1)	mt of a dispersed phase in a
Vertranstan kole diameter d(m) Volumetric conte two phase flow w Volumetric conte two phase flow w Volumetric Vo	nit of a dispersed phase in a
two-phase flow up iii angle of shelf y(degr) 0.3 6 Ceefficient that 5 tightness of the fl 10	
5 Coefficient that t ightness of the fl	
 Coefficient that 5 tightness of the fl 10 	101
10	takes into account the low in
	ALLEGANS
als men an the shelf (horizontal parition), $S_{\mathbf{b}}\left(\mathbf{m}^{2} ight)$	Hate of gas flow in holes in the shelf, $Q_2^{ p}\left(m^3/s\right)$
0001983	0.02323
erforated men on the shelf (horizontal position of shelf), $\subseteq S_k$ (m^2)	Gas velocity in heles in the shelf, V _{werks} (m/s)
02000	1.410
humber of holes on the shelf p	Second critical velocity, Ver (m/s)
019	9,855
ces of outloading clearance, S ₁ (m ²).	Velocity difference, $ ilde{\Delta}V(m/s)$
3382	8.468
area of the gas passage heles in the shelf (inclined position of shelf), S2 (m^2)	Time of material residence on the shelf (free movement), $\tau_{\rm f}(s)$
01638	u D#235
telative area of ontloading stearance S12	Empirical function of the effect of compression on the residence time of particle in the working space of the device f _{ex} (y)
9605	1009
telative area of the gas passage holes in the shell S2"	Time of material residence on the shelf (straigened movement), \mathbf{r}_i (s)
04647	24.78
tate of gas flow in outloading clearance, Q1 (m ³ /s)	
1768	
fluence of radius of the granule	and volumetric content of a dispers
nhace in a two nhace flow o	n the residence time of a particle
phase in a two-phase now o	in the residence time of a particle
Rate of one flow O(m ² /c)	Granule density p(12/m3)
1	1850
Length of device L(m)	Gas density pg(kg/m3)
8.0	1
Overall width of device h(m)	Acceleration of gravity g(m/s2)
Titangle of chell sidest)	Registance coefficient ?
Tiltangle of shell y(degr) 35	Resistance coefficient (0,94
Tiltangle of shell y(degr) 26 longth of shelf I,	Resistance coefficient (0.44 Minimum volumetric content of a dispezsed phase in a two-phase ilow
Tilt angle of shelf y(degr) 30 Ionguh of shelf I., D.4	Resistance coefficient 4 D-34 Minimum vulume tric content of a dispersed phase in a two-phase flow Visuo and
Titi angle of shall fylogy) 26 Iongto é shall f _a 0.0 Performion kals diameter d(m)	Keulanzee coffficient (1944 Minimum velumetris content of a dispessed phase in a 60%-phase flow 1946 205 Machine achumetric content of a dispessed share 1
Tiltsagle ef alolf ydego) 36 Inagle di dolf fy 10.4 Preferation lako ilinawter d(to) 20.7	Besistance coefficient { Def Michaumedunatric contrast of a dispensed phase in a two-phase flow than Def Machaume subametric contrast of a dispensed phase in a two-phase flow Wass
Tilt sagle ef alself gelege) 36 lengts ef alself fa 32.a. Preformen hele ikaneter dyn) 3207 Tilt tagle ef alself Degres of yerfernilien (theo area) it 305	Revisionare extillents 4 Det Miliciaumo voltanettie contents of a dispensed phase in a two-phase flow Wang Dos Matalauma, voltanettie content of a dispensed phase in a two-phase flow Vacc
Till sagle of alsoft gology) 36 Benghe (Labil F., 2.2 Performation halo likanoster d/m) 2.00 Till sagle of shell Plagme of gological (free area) is 2.05 Minimum radius of the granule scatter)	Revieware extillents 4 Data Milinium oblanativic contents of a dispersed place in a two-place flow Was Maximum schungthic content of a dispersed place in a two-place flow Vas D5 D5 D5
Tilt sagle of alself yelegy) 36 Insight of chall for pages for chall for presentation labor illumenter dison) 3000 Tilt sagle of chall Degree of performines (free area) à 3000 Minimum cadini of the greenie of performines (free area) à 3000	Revieware certificant 4 0-44 Minimum volumetric content of a dispensed place in a two-phase flow 969 Matchano volumetric content of a dispensed phase is a two-phase flow 968 05 Sing defectuation content of a dispensed phase is a two phase flow day 060 October

Рис. 5. Інтерфейс програмного продукту Multistage fluidizer[®].⁵

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати мікроскопії ґранул за різних умов їх одержання наведено на рис. 8–10. Аналіза даних рис. 8 показує, що у разі недодержання розрахункового часу сушіння внутрішні шари ґранули починають руйнуватися через надмірну кількість вологи (рис. 8, a), або в приповерхневих шарах ґранули через підвищені термічні напруження починають з'являтися «механічні» пори (рис. 8, e). У разі чіткого додержання необхідного часу фінально-



Рис. 6. Вплив радіюса ґранули й об'ємного вмісту дисперсної фази в двофазному потоці на час перебування частинки.⁶



Рис. 7. Розрахунок температурно-вологісних характеристик потоків при зміні кута нахилу полиці: *а* — сушильний аґент; *б* — ґранули ПАС.⁷

го сушіння ґранула має розвинену рівномірну нанопористу структуру приповерхневих і глибинних шарів.

Аналіза даних рис. 9 показує, що зі збільшенням ступеня стиснення потоку нанопориста структура приповерхневих шарів стає більш розвиненою (рис. 9, a, δ). Це пояснюється зменшенням швидкости руху ґранул ПАС в робочому просторі сушарки та збільшенням часу контакту їх з потоком сушильного аґента. Од-



Рис. 8. Структура ґранули ПАС залежно від часу термооброблення (триступеневе сушіння): *a* — «гідродинамічний» час сушіння менше «термодинамічного»; *б* — «гідродинамічний» час сушіння дорівнює «термодинамічному»; *в* — «гідродинамічний» час сушіння більше «термодинамічного».⁸



Рис. 9. Вплив ступеня стиснення потоку ϕ на характер нанопористої структури: $a - \phi = 0,25; \ \delta - \phi = 0,4; \ e - \phi = 0,5.$

нак після досягнення значення ступеня стиснення $\varphi = 0,4$ внаслідок перегріву ґранули (збільшення «гідродинамічного» часу перебування ґранули в сушарці в порівнянні з «термодинамічним») структура пор починає змінюватися: кількість прямолінійних макропор стає більшою, що є небажаним для приповерхневих шарів (рис. 9, ε).

Окрім того, одержані макропори мають здебільшого «механічну» природу. Утворення «механічних» макропор (як і всіх інших пор, незалежно від розмірів і конфіґурації) збільшує вбирну здатність ґранули ПАС відносно дистиляту дизельного палива. В той же час утримувальна здатність при збільшенні ступеня стиснення потоку починає зменшуватися внаслідок можливости вільного виходу дистиляту дизельного палива з прямолінійних макропор.

Таким чином, як оптимальний ступінь стиснення приймається показник $\varphi = 0,4$. Також при подальшому дослідженні будуть використані дані, одержані для випадку, коли необхідний «гідродинамічний» час сушіння дорівнює «термодинамічному» (часу видалення вологи до нормативного показника), як це зазначено в [18].

Характер зміни структури приповерхневих і глибинних нанопористих шарів на кожному зі ступенів сушарки продемонстровано на рис. 10 (структуру ґранули після третього ступеня фінального сушіння представлено на рис. 9, б). В таблиці наведено дані щодо властивостей ґранул ПАС після стадії фінального су-



Рис. 10. Зміна внутрішньої структури нанопор на ступенях сушарки: *а* — перший ступінь; *б* — другий ступінь.¹⁰

ТАБЛИЦЯ.	Властивості	ґранул	ПАС	після	стадії	фінального	сушіння	на
кожному зі	ступенів суп	1арки. ¹¹						

Номер ступеня сушарки	Міцність, кг/ґранула	Вбирна здатність, %	Утримувальна здатність, %	Відносна площа нанопористої поверхні, м ² /м ²	Відношення площі пор на поверхні шару в одиниці маси ґранульова- ного матеріялу, м²/кг
1	0,4	8,9	10,3	0,49	2,25
2	0,4	9,0	10,6	0,52	2,29
3	0,4	9,1	10,9	0,54	2,32

шіння на кожному за ступенів сушарки (при $\varphi = 0,4$). Аналіза мікроскопії ґранул і показників їхньої якости показала, що під час фінального сушіння міцність ґранули не змінюється; цей факт є підставою для успішного транспортування ґранул до місця проведення вибухових робіт без їх руйнування. На всіх трьох ступенях сушарки зафіксовано утворення мікро- та мезопор криволінійної конфіґурації зі збільшенням їхньої кількости від ступеня до ступеня. Ці нанопори практично не змінюють значення вбирної здатности ґранули ПАС, але впливають на збільшення утримувальної здатности та показників відносної площі пор. Таким чином, основне завдання, — збільшення утримувальної здатности ґранул ПАС при збереженні їхньої міцности, — виконується повністю. Це дає підстави вважати стадію фінального сушіння ефективною для формування саме внутрішньої нанопористої структури.

4. ВИСНОВКИ

Наведені в роботі результати досліджень уможливлюють здійснити підбір оптимальної конструкції ґравітаційної поличної сушарки, показника стиснення потоку (який визначає продуктивність сушарки) та характеристик сушильного аґента.

Вибір конструкції перфорованої полиці та характеру її розташування в апараті визначає «гідродинамічний» час перебування ґранули ПАС з урахуванням ступеня стиснення потоку.

Розрахунок кінетики зміни температурно-вологісних характеристик сушильного аґента і ґранул уможливлює одержати необхідний «термодинамічний» час перебування ґранули ПАС у сушарці. Після проведення такого розрахунку та проєктування сушарки під «термодинамічний» час перебування, як показали результати мікроскопії, в приповерхневих і глибинних шарах ґранули ПАС створюється мережа мікро- та мезопор криволінійної конфіґурації. При цьому виконується умова забезпечення міцного ядра ґранули.

Аналіза структури ґранули після кожного зі ступенів сушарки уможливлює кориґувати технологічні параметри роботи апарата у разі зміни початкових даних для розрахунку (початкової вологости та температури ґранули, ступеня стиснення потоку тощо) без зміни конструкції.

Представлену роботу виконано за підтримки МОН України в рамках проєкту «Технологічні основи багатоступеневого конвективного сушіння в малогабаритних установках з блоками утилізації та рекуперації тепла» № 0120U100476 та за підтримки Cultural and Educational Grant Agency of the Slovak Republic (KEGA) в рамках проєкту No. KEGA 002TnUAD-4/2019.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

- 1. T. J. Janssen, *Explosive Materials: Classification, Composition and Properties* (New York: Nova Science Publishers, Inc.: 2011).
- 2. B. Zygmunt and D. Buczkowski, Propellants Explos. Pyrotech., 32, No. 5: 411 (2007); https://doi.org/10.1002/prep.200700045.
- 3. G. M. Erode, Ammonium Nitrate Explosives for Civil Applications: Slurries, Emulsions and Ammonium Nitrate Fuel Oils (Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co.: 2013).
- 4. N. Kubota, Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion (Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co.: 2015).
- 5. G. Martin and W. Barbour, *Industrial Nitrogen Compounds and Explosives*, *Chemical Manufacture and Analysis* (Seaside: Watchmaker Publishing: 2003).
- 6. P. Suppajariyawat, M. Elie, M. Baron, and J. Gonzalez-Rodrigues, For. Sci. Int., 301: 415 (2019); https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2019.06.001.
- 7. S. Jackson, Proc. Combust. Inst., 36, No. 2: 2791 (2016); https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.09.027.
- 8. A. E. Artyukhov and V. I. Sklabinskyi, *Nauk. Visnyk Nats. Hirnychoho* Univ., 6: 42 (2013).
- 9. T. Kudra and A. S. Mujumdar, *Advanced Drying Technologies* (New York: Marcel Dekker: 2002).
- 10. A. S. Mujumdar, *Handbook of Industrial Drying* (Boca Raton: Taylor & Francis Group.: 2006).
- A. E. Artyukhov, J. Krmela, and O. M. Gavrylenko, J. Nano- Electron. Phys., 11, No. 3: 03033 (2019); https://doi.org/10.21272/jnep.11(3).03033.
- 12. A. E. Artyukhov and V. I. Sklabinskyi, J. Nano- Electron. Phys., 8, No. 4: 04051 (2017); https://doi.org/10.21272/jnep.8(4(1)).04051.
- N. O. Artyukhova and J. Krmela, J. Nano- Electron. Phys., 11, No. 4: 04006 (2019); https://doi.org/10.21272/jnep.11(3).04006.
- 14. N. O. Artyukhova, O. B. Shandyba, and A. E. Artyukhov, Nauk. Visnyk Nats. Hirnychoho Univ., 1: 92 (2014).
- A. E. Artyukhov, N. O. Artyukhova, and O. B. Shandyba, *Prystriy dlya Sushinnya Dyspersnykh Materialiv* [Device for the Disperse Materials Drying] (Patent 92423UA, Int. Cl F26B 3/02, F26B 17/12, filed 03.04.2014; issued 11.08.2011, Bulletin No. 15) (in Ukrainian).
- V. Obodyak, N. Artyukhova, and A. Artyukhov, Advances in Design, Simulation and Manufacturing II. DSMIE 2019 (Eds. V. Ivanov et al.). Lecture Notes in Mechanical Engineering (Cham: Springer: 2020), p. 813; https://doi.org/10.1007/978-3-030-22365-6 81.
- 17. A. E. Artyukhov, N. O. Artyukhova, V. K. Obodyak, and A. O. Gorishyak, *Komp'yuterna Programa 'Multistage Fluidizer'* [Computer Program 'Multistage Fluidizer'] (Authorship Certificate 79141UA, issued 17.05.2018).
- 18. A. E. Artyukhov, V. K. Obodiak, P. G. Boiko, and P. C. Rossi, *CEUR Workshop Proceedings*, **1844**: 33 (2017).

¹Sumy State University,

UA-40007 Sumy, Ukraine

491/30, I. Krasku,

^{2,} Rymskogo-Korsakova Str.,

²Alexander Dubcek University of Trencin,

02001 Puchov, Slovak Republic

³ Fig. 3. Scheme of experimental stand: Γ IIC—gravitational shelf dryer; II—a cyclone; B— air extractor; C—a container; 1—drying agent; 2—spent drying agent; 3—purified gas; 4— PAN pellets; 5-PAN pellets after the final drying stage; 6-small particles.

⁷ Fig. 7. Calculation of the temperature and humidity characteristics of flows when changing the angle of the shelf tilt: a-drying agent; δ -pellets PA.

 9 Fig. 9. The impact of the compression ratio of the flow ϕ on the nature of the nanoporous structure: $a-\phi = 0.25$; $\delta-\phi = 0.4$; $e-\phi = 0.5$. ¹⁰ Fig. 10. Change of the internal structure of the nanopores on the shelves of the dryer: $a-\phi = 0.5$

first shelf; δ —second shelf.

¹¹ TABLE. PAN pellets' properties after the final drying stage at each shelf of dryer.

¹ Fig. 1. Periods of drying PAN granules: I—warming of pellet; II—period of constant drying rate; III—period of descending drying rate. ² Fig. 2. Technological scheme of fabrication of PAN (hydration and thermal treatment area).

Area elements: $B\Gamma$ —vortex granulator; $\Gamma\Pi$ C—gravitational shelf dryer; T—heat exchanger; Γ-gas blower; H-pump; K-compressor; Tp-conveyor; B-bunker. Flows: 1-1-retour (pellets of ordinary ammonium nitrate); 2-2-heat-transfer agent (technological air); 3-3humidifier; 4-4-air for dispersing the humidifier; 5-5-pellets for final drying; 6-6packing pellets; 7-7—spent heat-transfer agent; 8-8—pair; 9-9—water condensate.

⁴ Fig. 4. Gravitational shelf dryer: 1—vessel; 2—perforated shelves.

⁵ Fig. 5. Multistage fluidizer[©] software interface.
⁶ Fig. 6. Exposure to the radius of pellet and volume content of the dispersed phase in the two-phase flow during the particle residence time.

⁸ Fig. 8. The structure of PAN pellets depending on the time of heat treatment (three-stage drying): a-'hydrodynamic' drying time less than 'thermodynamic' one; δ -'hydrodynamic' drying time equals 'thermodynamic' one; *s*—'hydrodynamic' drying time more than 'thermodynamic' one.

© 2020 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 61.05.cp, 68.37.Hk, 81.05.Rm, 81.20.-n, 87.15.La, 87.64.km, 87.85.Lf

Effect of Chitosan Coating on the Structure and Properties of Highly-Porous Bioceramic Scaffolds for Bone Tissue Engineering

O. Eu. Sych¹, A. P. Iatsenko², T. V. Tomila¹, O. I. Bykov¹, A. Chodara³, R. Mukhovskyi³, J. Mizeracki³, S. Gierlotka³, W. Łojkowski³, and Y. I. Yevych¹

¹Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine, 3, Krzhyzhanovsky Str., UA-03142 Kyiv, Ukraine
²National Technical University of Ukraine
'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute', 37, Peremogy Ave., UA-03056 Kyiv, Ukraine
³Institute of High Pressure Physics of the Polish Academy of Sciences, 29/37, Sokolowska Str., 01-142 Warsaw, Poland

Highly-porous bioceramic scaffolds based on biogenic hydroxyapatite with addition of 40 wt.% of glass (wt.%: 45.7 SiO₂, 28.2 B₂O₃, 26.1 Na₂O) were prepared by foam replication method at 700°C followed by coating of chitosan dissolved in 1% acetic acid solution and drying at 50°C. Bioceramic samples were studied by XRD, IR spectroscopy and SEM. Phase composition, morphology, skeleton density, porosity, compression strength and *in vitro* tests were evaluated. The results show that, during sintering, the biogenic hydroxyapatite in bioceramic composition is stable and keeps hydroxyapatite phase without secondary phase formation. Chitosan coating shows twofold increase in the compression strength in comparison with pure bioceramics. Moreover, chitosan coating significantly influences on the structure of highly-porous bioceramic scaffolds and dissolution rate in saline. Thus, balanced porosity and compression strength and dissolution rate make the prepared materials promising for bone marrow stromal cell loading, drug delivery and bone tissue engineering application.

Високопористі біокерамічні підкладинки на основі біогенного гідроксиапатиту з додаванням 40 мас.% скла (мас.%: 45,7 SiO₂, 28,2 B₂O₃, 26,1 Na₂O) було одержано методом дублювання структури полімерної матриці при 700°С із наступним нанесенням покриття хітозану, розчиненого в 1%-розчині оцтової кислоти, та сушкою при 50°С. Зразки біоке-

437

раміки були досліджені методами РФА, ІЧ-спектроскопії та СЕМ. Оцінювали фазовий склад, морфологію, істинну густину, пористість, міцність на стиск і виконували досліди *in vitro*. Результати показали, що при спіканні біогенний гідроксиапатит у біокерамічній композиції стабільний і зберігає фазу гідроксиапатиту без утворення вторинних фаз. Хітозанове покриття показало збільшення міцности на стиск у 2 рази у порівнянні з чистою біокерамікою. Крім того, хітозанове покриття істотно впливає на структуру високопористих біокерамічних підкладинок і швидкість розчинення їх у фізіологічному розчині. Таким чином, баланс пористости, міцности на стиск і швидкости розчинення робить одержані матеріяли перспективними носіями стовбурових стромальних клітин кісткового мозку, для доставки лікарських засобів і застосування в інженерії кісткової тканини.

Высокопористые биокерамические подложки на основе биогенного гидроксиапатита с добавлением 40 масс.% стекла (масс.%: 45,7 SiO₂, 28,2 B₂O₃, 26,1 Na₂O) были получены методом дублирования структуры полимерной матрицы при 700°С с последующим нанесением покрытия хитозана, растворенного в 1%-растворе уксусной кислоты, и сушкой при 50°С. Образцы биокерамики были исследованы методами РФА, ИК-спектроскопии и СЭМ. Были оценены фазовый состав, морфология, истинная плотность, пористость, прочность на сжатие и проведены тесты in vitro. Результаты показали, что при спекании биогенный гидроксиапатит в биокерамической композиции стабилен и сохраняет фазу гидроксиапатита без образования вторичных фаз. Хитозановое покрытие показало увеличение прочности на сжатие в 2 раза по сравнению с чистой биокерамикой. Кроме того, хитозановое покрытие существенно влияет на структуру высокопористых биокерамических подложек и скорость их растворения в физиологическом растворе. Таким образом, баланс пористости, прочности на сжатие и скорости растворения делает полученные материалы перспективными в качестве носителей стволовых стромальных клеток костного мозга, для доставки лекарств и применения в инженерии костной ткани.

Key words: hydroxyapatite, chitosan, highly-porous material, foam replication method, biomaterial.

Ключові слова: гідроксиапатит, хітозан, високопоруватий матеріял, метода дублювання структури полімерної матриці, біоматеріял.

Ключевые слова: гидроксиапатит, хитозан, высокопористый материал, метод дублирования структуры полимерной матрицы, биоматериал.

(Received 3 December, 2019; in revised form, 5 February, 2020)

1. INTRODUCTION

The organic/inorganic composites for the treatment of bone diseases have been of great interest due to their ability to combine the advantages of polymeric matrix with those of inorganic components and their better properties compared with the pure components.

Bioceramics based on the synthetic and biogenic (natural) hydroxyapatite (HA), $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, is most widely used as scaffolds due to significant chemical and physical resemblance of HA to the mineral constituents of human bones and teeth, its excellent biocompatibility, bioactivity and osteoconductive properties [1]. The ability to regenerate human tissue depends on the porosity of scaffolds structure that should be interconnected with proper pore size 100–600 µm and more 70% to enable cell infiltration, tissue ingrowth and vascularization, and nutrient delivery to the centre of the regenerated tissue [2]. In our previous works, it was shown that highlyporous glass ceramics based on biogenic hydroxyapatite (BHA) prepared by foam replication method [3–5] increase the cloning efficiency and stimulate proliferation and differentiation of marrow stromal cells [6].

At the same time, chitosan is a unique polysaccharide-based biopolymer (deacetylated derivative of chitin) that shares a number of chemical and structural similarities with collagen. The high content of reactive functional groups along chitosan molecule provides possibilities of its structure modification. Chitosan has good biocompatible, non-toxic, biodegradable and inherent wound healing characteristics, as well as bioactivity that includes haemostatic, fungistatic, antibacterial, antitumoral, anticholesteremic and the most important osteoconductive properties, supports the growth, function and cellular activity of osteoblasts. It is a flexible polymer and does not meet the mechanical properties of natural bones, but modification of bioceramic scaffolds with controlled morphology by chitosan is promising for medical use [7–11].

The present work is aimed on studying the effect of chitosan coating on the structure and properties of highly-porous bioceramics.

2. METHODS AND MATERIALS

In the present work, the following starting materials were used for samples preparation:

i) BHA obtained by calcination of cattle bones at 900°C followed by grinding to particle size $\leq 160 \ \mu m$. In our previous studies [12, 13], the BHA morphology has been investigated by the method of transmission electron microscopy, and it was established that the BHA powder was composed of irregularly formed agglomerates from round 100-500 nm particles.

ii) sodium borosilicate glass (wt.%: $45,7SiO_2$, $28,2B_2O_3$, $26,1Na_2O$) was produced by melting a mixture of the glass-forming components at $1200^{\circ}C$ followed by grinding to particle size ≤ 160

μm;

iii) foamed polyurethane matrix (ST 3542, Interfoam) with a permeable porous structure (porosity 95%);

iiii) commercial Chitosan-50 powder $((C_6H_{11}NO_4)_n, M = 500,000, Wako Pure Chemical Industries Ltd.).$

Highly-porous bioceramic samples (BHA/B₂O₃ glass) were made using foam replication method described in [3–4], which includes the following procedures. Ceramic slurry was prepared based on BHA and sodium borosilicate glass (60/40 ratio, wt.%) using 0.1% gelatine water solution at ball mill. Prepared slurry was put on foam template followed by drying at 80°C for 4 h and sintering in a muffle furnace (SNOL-1,7.3.1,2/1200) at 700°C (heating rate 3°C/min, maintaining 1 h). Moreover, prepared bioceramic samples were coated (impregnated) with 1% chitosan solution in 1% acetic acid solution and dried at 50°C to constant weight.

The phase composition of starting powders and prepared highlyporous samples was controlled by x-ray diffraction (XRD) analysis using X'Pert PRO (PANalytical) diffractometer equipped with a copper anode ($\lambda = 1.54$ Å) and infrared (IR) spectroscopy using a Fourier-spectrometer FCM 1202 (Infraspectr) in the frequency range 4000–400 cm⁻¹ using KBr pellets.

The structure of the samples was examined using scanning electron microscopy (SEM) by Zeiss Ultra Plus (Carl Zeiss Meditec AG, Germany) microscope.

The total porosity of the samples was calculated using the skeleton density values measured by helium pycnometer AccuPyc II 1340 (Micromeritics) at room temperature according to ISO 12154:2014 and apparent density calculated based on geometric dimensions and mass of the samples. Open porosity measurement was performed in ethanol using the Archimedes principle.

Compression strength was determined with the aid of a multipurpose machine Ceram Test System (Ukraine) with loading rate 0.02 mm/min.

In vitro experiments of highly-porous samples, in particular dissolution rate in saline (0.9% NaCl water solution), was evaluated at a solid/liquid ratio of 1:50 after 2 days soaking in a thermostat at 36.5 ± 0.5 °C followed by determination of mass loss on an analytic balance 'OHAUS Pioneer PA214C' (OHAUS Corporation, China).

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 demonstrates XRD patterns of initial chitosan and BHA powders as well as highly-porous bioceramics with and without chitosan coating. The pure chitosan powder showed the characteristic peaks of chitosan at 20.2° and 39.9° (JCPDS Card No. 39-1894).



Fig. 1. XRD patterns of starting chitosan, BHA and bioceramics with and without chitosan coating.

BHA presented by the crystalline HA phase $Ca_5(PO_4)_3(OH)$, corresponding to the standard data in JCPDS Card No. 09-0432. Ceramic samples preserves HA phase composition, which confirms the literature information and our previous investigations of BHA thermal stability [14–17]. XRD patterns of highly-porous bioceramics with and without chitosan coating have peaks with lower intensity in comparison to the initial BHA that connected with the presence of amorphous phase of glass and organic chitosan in the samples. These results are confirmed by IR spectroscopy data.

Figure 2 shows IR spectra of initial BHA and chitosan and BHA/B_2O_3 glass samples with and without chitosan coating. The spectrum of initial chitosan showed characteristic peaks of methylene (CH₂) at 1420, 2875 and 2930 cm⁻¹, amide I (C=O) at 1655, 1635 and 1463 cm⁻¹, amide II (N-H deformation in NH₂) at 1602 and 1560 cm⁻¹ and amide III (C-N) band at 1321 cm⁻¹ [18-21]. The CH₃ symmetrical deformation was confirmed by the presence of band around 1380 cm⁻¹. The adsorption band at 1155 cm⁻¹ can be at-



Fig. 2. IR spectra of starting chitosan, glass, BHA and bioceramics without and with chitosan coating.

tributed to asymmetric stretching of the C–O–C bridge. The bands at 1075, 1030 and 898 cm⁻¹ correspond to C–O stretching and band at 670 cm⁻¹ connected with free amine [20, 22]. The bands at around 1260 and 3435 cm⁻¹ correspond to the stretching vibration of hydroxyl groups overlapped with N–H stretching bands. All of these identified bands are characteristic of chitosan [23].

The spectrum of sodium borosilicate glass indicates the presence of asymmetric valence B–O vibrations in the trigonal coordination of boron (BO₃⁻) in the range 1500–1400 cm⁻¹ and deformation vibrations B–O–B at \cong 700 cm⁻¹. The absorption bands in the region \cong 1150–950 cm⁻¹ associated with the Si–O–Si and B–O–B valence vibrations and band at \cong 470 cm⁻¹ corresponds to the deformation Si–O–Si vibrations of SiO₄⁴⁻. Moreover, the spectrum contains bands the OH⁻ group at

 $\approx 3440 \text{ cm}^{-1}$ and $\approx 1635 \text{ cm}^{-1}$, which connected with valence and deformation vibrations, respectively. The IR spectrum of BHA has characteristic bands of crystalline hydroxyapatite related to the vibrations of PO₄³⁻ (1090, 1050, 960, 604, 570, and 470 cm⁻¹) and OH⁻ (3570, 3440, 1630, 630 cm⁻¹) groups. In addition, the spectrum reflexes the vibrations of the carbonate group at ≈ 1550 , 1457, 1415, 880, and 800 cm⁻¹ and CO₃²⁻ ions are located in both the A-site (replacing OH⁻ groups) and the B-site (replacing PO₄³⁻ groups) [24–26].

For BHA/B_2O_3 glass bioceramics with and without chitosan coating we can see overlapping IR absorption bands of BHA, sodium borosilicate glass and chitosan and broadening and decreasing in the intensity of all main line that attributed to HA that connected with the presence of amorphous glass phase and organic chitosan. IR spectroscopy did not fix formation of new bands.

Prepared bioceramic samples have an open interacted pore structure with pore size from 10 to 700 μ m characterized by the presence of arc-like separation walls, which prevent from formation of completely closed cells and disconnected volumes in the material (Fig. 3). Moreover, 'closed bubbles' that forms due to the liquid-phase sintering and low viscosity of glass at sintering temperature and vitrified particles are presented. After chitosan coating the surface of composites have 'film' and at high magnification the chitosan particles like flakes have been observed. The total and open porosity for BHA/B₂O₃ glass samples is equal to 93.7 and 71.5%, respectively. After chitosan coating, the total and open porosity was slowly decreased to 93.2 and 69.0%, respectively.

Figure 4 lists the results of skeleton density of starting materials and bioceramics without and with chitosan coating. For BHA/B_2O_3 glass samples the density values is lower than the same one for BHA and glass that could be connected with the features of liquid phase sintering of materials and formation of 22% of closed porosity. Chitosan coating practically does not affect the density due to low density and content.

It was established the significant influence of chitosan coating on dissolution rate and structure of bioceramics after interaction with saline. The dissolution rate of BHA/B₂O₃ glass samples without and with chitosan coating was found to be 3.3 and 5.5 wt.%/day. According to SEM results, the structure of the samples significant changes after experiments *in vitro* (Fig. 3). After interaction with saline, the surface of BHA/B₂O₃ glass composites leaches and particle of BHA have been observed (at high magnification). For bioceramic samples, we can see decreasing the particle size on the surface of the material due to its partial dissolution.

Moreover, it was shown that chitosan coating allows 2 times increasing the compression strength of bioceramic samples from 0.25



Fig. 3. Structure of bioceramics without and with chitosan coating before and after experiments *in vitro*.

to 0.55 MPa. It should be noted that the obtained strength of the material is sufficient to perform the required manipulations during implantation with no failure of the samples.

4. CONCLUSIONS

The prepared highly-porous bioceramic scaffolds based on biogenic





hydroxyapatite and sodium borosilicate glass with chitosan coating were prepared by foam replication method and evaluated for their composition, structure, mechanical properties and behaviour *in vitro* (in saline). The XRD and IR spectroscopy results showed no phase transformation of hydroxyapatite in bioceramics scaffolds. It was observed that there was significant increase in the compression strength of the bioceramic samples after chitosan coating from 0.25 up to 0.55 MPa as compared to the samples without coating. From SEM and *in vitro* investigations, it can be concluded that chitosan coating significant influences on the structure of scaffolds and dissolution rate in saline. These observations indicate the potency of prepared scaffolds for the use in biomedical applications.

ACKNOWLEDGMENTS

The publication contains the results of studies conducted by Grant for monthly visits of Ukrainian scientists to Poland according to the Protocol to the Agreement on Scientific Cooperation between the National Academy of Sciences of Ukraine and Polish Academy of Sciences.

REFERENCES

1. L. Roseti, V. Parisi, M. Petretta, C. Cavallo, G. Desando, I. Bartolotti, and B. Grigolo, *Mater. Sci. Eng. C*, **78**: 1246 (2017);

 $\label{eq:https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.05.017.https://s100.copyright.com/AppDispatch-Servlet?publisherName=ELS&contentID=S0928493117317228&orderBeanReset=true.$

- L. C. Gerhardt and A. R. Boccaccini, *Materials*, 3: 3867 (2010); DOI: 10.3390/ma3073867.
- 3. A. Yatsenko, O. Sych, and T. Tomila, *Proc. Appl. Ceram.*, 9, No. 2: 99 (2015); DOI: 10.2298/PAC1502099I.
- 4. E. E. Sych, A. P. Yatsenko, T. V. Tomila, A. B. Tovstonog, and Ya. I. Yevych, *Powder Metall. Met. Ceram.*, 55: 319 (2016); https://doi.org/10.1007/s11106-016-9808-x.
- 5. O. Sych, A. Iatsenko, H. Tovstonoh, T. Tomila, and Ya. Yevych, *Funct. Mater.*, 24, No. 1: 46 (2017); doi: 10.15407/fm24.01.046.
- 6. L. M. Panchenko, O. Ye. Sych, and A. P. Iatsenko, Orthop Traumatol Prosthet., 4: 50 (2014).
- 7. R. A. A. Muzzare, *Carbohydr. Polym.*, **76**: 167 (2009); https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.11.002.https://s100.copyright.co m/AppDispatchServlet?publisherName=ELS&contentID=S014486170 8005183&orderBeanReset=true.
- 8. S. Saravanan, R. S. Leena, and N. Selvamurugan, Int. J. Biol. Macromol., 93: 1354 (2016); https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.01.112.https://s100.copyright.c om/AppDispatchServlet?publisherName=ELS&contentID=S01418130 16301155&orderBeanReset=true.
- 9. Y. B. Rubaiya, K. T. S. Sampath, and D. Mukesh, Mater. Sci. Eng. C, 57: 452 (2015); https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.07.016.https://s100.copyright.com/ AppDispatch-Servlet?publisherName=ELS&contentID=S0928493115302010&order BeanReset=true.
- 10. M. A. Nazeer, E. Yilgör, and I. Yilgör, *Carbohydr. Polym.*, **175**: 38 (2017); https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.07.054.https://s100.copyright.co m/AppDispatchServlet?publisherName=ELS&contentID=S014486171 7308317&orderBeanReset=true.
- A. Ressler, J. Rydenas-Rochina, M. Ivanković, H. Ivanković, and G. G. Ferrer, *Carbohydr. Polym.*, **197**: 469 (2018); https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.029.
- O. Sych, N. Pinchuk, A. Parkhomey, A. Kuda, L. Ivanchenko, V. Skorokhod, O. Vasylkiv, O. Getman, and Y. Sakka, *Funct. Mater.*, 14, No. 4: 430 (2007).
- 13. O. Sych and N. Pinchuk, Proc. Appl. Ceram., 1, Iss. 1-2: 1 (2007).
- 14. F. N. Oktar, Ceram. Int., 33: 1309 (2007); doi: 10.1016/j.ceramint.2006.05.022.
- 15. G. Gergely, F. Wéber, I. Lukács, A. L. Tyth, Z. H. Horváth, J. Mihály, and C. Balázsi, *Ceram. Int.*, 36: 803 (2010); doi:10.1016/j.ceramint.2009.09.020.https://s100.copyright.com/AppDis patch-Servlet?publisherName=ELS&contentID=S027288420900354X&orde rBeanReset=true.

- O. Sych, N. Pinchuk, and L. Ivanchenko, Proc. Appl. Ceram., 3, Iss. 3: 157 (2009); doi: 10.2298/PAC0903157S.
- 17. G. B. Tovstonog, O. E. Sych, and V. V. Skorokhod, *Powder Metall.* Met. Ceram., 53: 566 (2015); doi: 10.1007/s11106-015-9651-5.
- P. L. Granja, A. I. N. Silva, João P. Borges, C. C. Barrias, and I. F. Amaral, *Key Eng. Mater.*, 254–256: 573 (2004); https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.254-256.573.
- 19. A. Yoshida, T. Miyazaki, E. Ishida, and M. Ashizuka, *Mater. Trans.*, 45, No. 4: 994 (2004).
- H. K. Varma, Y. Yokogawa, F. F. Espinosa, Y. Kawamoto, K. Nishizawa, F. Nagata, and T. Kameyama, *Biomaterials*, 20: 879 (1999); doi:10.1016/s0142-9612(98)00243-9.
- 21. H. H. Abdel-Razik and H. A. Almahy, Int. J. Chem. Sci., 13: 1713 (2015).
- M. F. Queiroz, K. R. T. Melo, D. A. Sabry, G. L. Sassaki, and H. A. O. Rocha, *Mar. Drugs*, 13: 141 (2015); https://doi.org/10.3390/md13010141.
- C. Song, H. Yu, M. Zhang, Y. Yang, and G. Zhang, Int. J. Biol. Macromol., 60: 347 (2013); doi: 10.1016/j.ijbiomac.2013.05.039.
- M. A. Ouis, A. M. Abdelghany, and H. A. Elbatal, Process. Appl. Ceram., 6, Iss. 3: 141 (2012); doi: 10.2298/PAC12031410.
- C. Gautam, A. K. Yadav, and A. K. Singh, Int. Sch. Res. Notices, Ceramics: 1 (2012); https://www.hindawi.com/journals/isrn/2012/428497/.
- O. R. Parkhomei, N. D. Pinchuk, O. E. Sych, T. V. Tomila, H. B. Tovstonoh, V. F. Gorban', Y. I. Yevych, and O. A. Kuda, *Powder Metall. Met. Ceram.*, 55: 172 (2016); https://doi.org/10.1007/s11106-016-9792-1.

Наукове видання

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ТОМ 18 випуск 2 (2020)

Підписано до друку 30.06.2020. Формат 70×100/16. Папір офсетний. Друк різографічний. Ум. друк. арк. 20,31. Обл.-вид. арк. 18,69. Наклад 80 прим. Зам. № 2

Поліграфічно-розмножувальна дільниця РВВ ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України бульв. Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ


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 № UA058201720313291001201001901 в банке ГУГКСУ в г. Киеве код банка 820172 код ЗКПО: 05417331 для «Поставщика» — Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины Свидетельство плательщика налога № 36283185 ИНН 054173326066 Код назначения платежа: 25010100 Назначение платежа: за сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РИО ИМФ НАНУ Основание: предоплата 100% в иностранной валюте (долларах США, евро) через соответствующие банки-корреспонденты АО «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 № UA60322313000002530800000067 MOO 322313 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: РЙО (№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 почтовой пересылки для подписчиков в Украину подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 312 грн., тома - 1248 грн.; для подписчиков в страны СНГ подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 37 US\$, тома - 148 US\$: для иностранных подписчиков вовне СНГ подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 40 US\$ (37 EUR), тома - 160 US\$ (148 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 № UA60322313000002530800000067, МФО 322313 НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для ИМФ НАНУ «Плательщик»:

Основание: предоплата 100%					
№	Наименование	Ед. изм.	Кол-во	Цена	Сумма
1	сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» (включая доставку почтой)	экз.	4	37 US\$	148 US\$
	Сумма к оплате				148 US\$

Індекс 94919