ISSN 1816-5230

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

ТОМ 20, ВИПУСК 1, 2022



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ



«Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» 🔶 'Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii'	,
Щоквартальний збірник наукових праць ◊ Quarterly Collected Scientific Transactions	

PE	ІАКЦІЙНА КОЛЕҐІЯ	· quui torry c	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	сідпосідальний секретар редколегії, д.фм.н., ст. дослідник, Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	V. V. Lizunov	Executive Managing Editor, Dr. Sci. (PhysMath.), Sr. Researcher, 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. (PhysMath.), 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
О. А. Кордюк	акад. НАН України, д.фм.н., проф., Київський академічний ун-т	O. A. Kordyuk	Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Prof., Kyiv Academic Univ.
С. О. Котречко	члкор. НАН України, д.фм.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	S. O. Kotrechko	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
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	акад. НАН України, д.фм.н., проф., Ін-т теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України	B. I. Lev	Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Prof., M.M. Bogolyubov Inst. for Theoretical Physics of the N 4 S. of Ukraine
Є. Г. Лень	д.фм.н., проф., Ін-т металофізики ім Г. В. Курдомова НАН України	E. G. Len	Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., G.V. Kurdyumov
Ю. А. Малєтін	члкор. НАН України, д.х.н., с.н.с., Ін-т сорбції та проблем ендоекології НАН України	Yu. A. Maletin	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, 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	акад. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Верпадського НАН України	V. I. Pekhnyo	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 державний 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 національного ун-ту імені Тараса Шевченка МОН України	Yu. I. Prylutskyy	Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., NSC 'Inst. of Biology and Medicine' of the Taras Shevchenko Natl. Univ. of Kyiv of the Ministry of Education and Science of Ukraine
В. А. Прокопенко	д.т.н., с.н.с., Ін-т біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України	V. A. Prokopenko	Dr. Sci. (Tech.), Senior Researcher, F.D. Ovcharenko Inst. of Biocolloidal Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
О. А. Пу∂	д.х.н., проф., Ін-т біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України	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 державний 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 NAS 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
О. В. Хоменко	д.фм.н., проф., Сумський державний ун-т МОН України	O. V. Khomenko	Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine

© Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України (Київ), 2022

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

HAHOCHICTIEMIN, HAHOMATIEPIAMIN, HAHOTIEXHOMOTII

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ТОМ 20, ВИПУСК 1



РВВ ІМФ КИЇВ — 2022 УДК 536:669

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ / Щоквартальний збірник наукових праць / Том 20, вип. 1. — Київ: РВВ ІМФ, 2022. — XVIII с. + 288 с.

У збірнику наведено ориґінальні та оглядові статті за результатами робіт, виконаних у рамках досліджень за напрямом «Перспективні фундаментальні дослідження та інноваційні розробки наноматеріалів і нанотехнологій для потреб промисловості, охорони здоров'я та сільського господарства». Основну увагу приділено розгляду проблемних питань нанофізики, наноелектроніки, особливостей будови наноструктурованих матеріялів, з'ясуванню їхніх електричних, термічних, механічних, реологічних і хемічних властивостей, поверхневих явищ і самоорганізації. Представлено результати фабрикації, оброблення, тестування й аналізування нанорозмірних частинок, наномасштабних структур і багатофункціональних наноматеріялів 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 ЗВО, аспірантів і студентів відповідних спеціяльностей.

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕҐІЯ:

М. Я. Валах, П. П. Горбик, В. О. Зажигалов, Б. Зайді, В. Л. Карбівський, 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, О. В. Хоменко

ISSN 1816-5230

© ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України, 2022

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ЗАСНОВАНИЙ У ЖОВТНІ 2003 р.

Том 20, вип. 1; 2022 р.

3MICT

Редакційні повідомлення	Інформація для передплатників Інформація для авторів	IX XI
	Видавнича етика	XV
	Теоретична метода визначення графенових фізичних параметрів Ю. І. АНДРУСИШИН	1
	Theoretical Study of the Conduction Band and Energy Gap of GaInNAs/InP Quantum Well Structure Hassan T. B. ALHAMMADE	15
	Оптимізація задачі визначення умов ефективного фотохемічного субнанополірування шерсткої поверхні кварцу при освітленні з боку кварцу	
	В. І. КАНЄВСЬКИЙ, С. О. КОЛЄНОВ, В. І. ГРИГОРУК, Ю. В. ПРОКОПЕНКО	25
	Comparison of Strength and Competitiveness of Different-Length Carbon Fibres Equipped with Self- Healing Mechanism	
	V. I. TESLENKO and O. L. KAPITANCHUK	45
	Формування періодичних наноструктур і механізм утворення геометричного рельєфу на поверхні шарів аморфних молекулярних напівпровідників <i>М. Ю. БАРАБАШ, О. І. ХОВАВКО, Є. М. БОБОШКО,</i> <i>Д. О. ГРИНЬКО, М. А. ЗАБОЛОТНИЙ,</i>	
	А.А. КОЛЕСНІЧЕНКО, Д.С. ЛЕОНОВ, Р. В. ЛИТВИН, С. О. РУЛЕНЬКИЙ А.Ю. СЕЗОНЕНКО	57
	Метод і пристрій для експериментального визначення параметрів плівкоутворення на статичних	
	плівкоутворювачах П. Є. ТРОФИМЕНКО, М. В. НАЙДА,	
	O. B. XOMEHKO, A. M. JIILMAH	81
	Surface Morphology of Y ₂ O ₃ :Eu Thin Films at Different Activator Concentrations	
	O. M. BORDUN, I. O. BORDUN, I. M. KOFLIUK, I. Yo. KUKHARSKYY, I. I. MEDVID, Zh. Ya. TSAPOVSKA,	

© Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, 2022

ЗМІСТ вип. 1 (т. 20)

and D. S. LEONOV	91
Нанорозмірні структури детонаційних металокерамічних покриттів системи Ni-Cr-Fe-B-Si О. М. БЕРДНІКОВА, Ю. М. ТЮРИН, О. В. КОЛИСНИЧЕНКО, О. С. КУШНАРЬОВА,	
<i>Є. В. ПОЛОВЕЦКИЙ, Є. П. ТІТКОВ, Л. Т. ЄРЕМЕЄВА</i> Одержання оксидних покриттів на титановому стопі Ті. Al.V методом електрохемічного окиснення у	97
розчинах сукцинатної кислоти О. І. ПИЛИПЕНКО	111
Nanomodifying of Gypsum Binders with Carbon Nanotubes V. N. DEREVIANKO, N. V. KONDRATIEVA,	
H. M. HRYSHKO, and V. Y. MOROZ An Overview of Iron Oxide Nanoparticles:	127
Ayad Mohammed NATTAH and Ahmed HASHIM Dielectric Characteristics of PVA/ZrO ₂ -SiC	145
Nanostructures for Electronics Applications Zinah Sattar HAMAD and Ahmed HASHIM	159
Fabrication and Properties of Film Nanocomposites $(PVA-PAA)_{1-x}/TiN_x$ for Energy Storage and Release Application	
Ahmed HASHIM and Zinah Sattar HAMAD Novel Metal-Oxide-NPs-Doped Polymers: Structural and	165
Dielectric Properties for Flexible Pressure Sensors Ahmed HASHIM and Ali JASSIM Low-Cost and Light-Weight Pressure Sensors Fabricated	177
from BaTiO ₃ -NPs-Doped PVA/PEG Blend Batool MOHAMMED, Hind AHMED, and Ahmed HASHIM	187
Synthesis and Characterisation of Poly(2-Formylpyrrole) (PFPy) by Acids Catalysis and Study of Its Particles' Size	
Ahmad AL-HAMDAN, Ahmad AL-FALAH, Fawaz AL- DERI, and Ibrahim AL-GHORAIBI	195
Вивчення впливу параметрів гідротермальної карбонізації кавового шламу на порувату структуру та сорбційні властивості гідровугілля <i>Н. В. СИЧ, М. М. ЦИБА, В. М. ВІКАРЧУК,</i> <i>Л. А. КУПЧИК, О. С. ФЕЛОРИШИН, М. В. КРАВЧЕНКО</i>	207
Властивості гемостатичних порошків на основі дисперсного кремнезему, альгінату натрію та	
наночастинок срюла І. ПЕТРИК, А. КРАВЧЕНКО, А. ЄРЕМЕНКО, О. ОРАНСЬКА, А. РУДЕНКО, Т. ГРИЦ,	
М. МАЛИШЕВА, Л. ШТАНОВА, П. ЯНЧУК, О. ЦИМБАЛЮК Вилир изноизопинок золота на кріоконсеррораці	221
мезенхімальні стовбурові клітини Н. О. ВОЛКОВА, М. С. ЮХТА, А. М. ГОЛЬЦЕВ	249
Халконовмісні калікс[4]арени як перспективні	

IV

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2022. Т. 20, вип. 1

ЗМІСТ вип. 1 (т. 20)

 ефектори функціональної активности мітохондрій

 гладенького м'язу

 Ю. В. ДАНИЛОВИЧ, Г. В. ДАНИЛОВИЧ,

 М. Д. СВЯТНЕНКО, О. А. ЄСИПЕНКО,

 В. І. КАЛЬЧЕНКО, С. О. КОСТЕРІН

 263

 Nanotoxicity: Can We Use Traditionary Methods?

 А. О. ROSHCHUPKIN

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 PBB Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України Друкується за постановою редакційної колегії збірника англійською або 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 26.05.2022 р. Формат 70×100/16. Гарн. SchoolBookC. Папір офсет. № 1. Друк різограф. Адреса редакції «ННН»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН Україна бульв. Акад. Вернадського, 36, каб. 210, 1406, 1407; 03142 Київ, Україна Гел.: +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-розмножувальної групи — *Л. І. Малініна*

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2022. Т. 20, вип. 1

V

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

COLLECTED SCIENTIFIC TRANSACTIONS

NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII

FOUNDED IN OCTOBER, 2003

Volume 20, Issue 1 (2022)

CONTENTS

Editorial	Information for Subscribers	Х
Announcements	Information for Contributors Publication Ethics	XIII XVI
	Theoretical Method of Determining the Physical Parameters of Graphene Yu. I. ANDRUSYSHYN	1
	Theoretical Study of the Conduction Band and Energy Gap of GaInNAs/InP Quantum Well Structure Hassan T. B. ALHAMMADE	15
	Optimization of the Task of Determining the Conditions for Effective Photochemical Subnanopolishing of the Rough Surface of the Quartz for Lighting from the Side of the Quartz	
	V. I. KANEVSKII, S. O. KOLIENOV, V. I. GRYGORUK, and Yu. V. PROKOPENKO	25
	Comparison of Strength and Competitiveness of Different-Length Carbon Fibres Equipped with Self- Healing Mechanism	
	V. I. TESLENKO and O. L. KAPITANCHUK	45
	Formation of Periodic Nanostructures and Mechanism of Formation of Geometrical Relief on the Surface of Layers of Amorphous Molecular Semiconductors <i>M. Yu. BARABASH, O. I. KHOVAVKO,</i> <i>Ye. M. BOBOSHKO, D. O. HRYNKO,</i>	
	M. A. ZABOLOTNYI, A. A. KOLESNICHENKO, D. S. LEONOV, R. V. LYTVYN, S. O. RUDENKYI, and A. Yu. SEZONENKO	57
	Method and Device for Experimental Determination of Film Formation Parameters on Static Film-Forming Materials	
	P. E. TROFIMENKO, M. V. NAIDA, A. V. KHOMENKO, and A. M. LITSMAN	81
	Surface Morphology of Y ₂ O ₃ :Eu Thin Films at Different	

© Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, 2022

	Activator Concentrations O. M. BORDUN, I. O. BORDUN, I. M. KOFLIUK, I. Yo. KUKHARSKYY, I. I. MEDVID, Zh. Ya. TSAPOVSKA, and D. S. LEONOV Nanoscale Structures of Detonation-Sprayed Metal- Ceramic Coatings of the Ni-Cr-Fe-B-Si System O. M. BERDNIKOVA, Yu. M. TYURIN	91
	O. V. KOLISNICHENKO, O. S. KUSHNAROVA, Ye. V. POLOVETSKIY, E. P. TITKOV, and L. T. YEREMYEYEVA Fabrication of Oxide Coatings on Titanium Alloy	97
	Ti ₆ Al ₄ V by Electrochemical Oxidation in Succinic Acid Solutions O. I. PYLYPENKO Nanomodifying of Gypsum Binders with Carbon	111
	Nanotubes V. N. DEREVIANKO, N. V. KONDRATIEVA, H. M. HRYSHKO, and V. Y. MOROZ	127
	An Overview of Iron Oxide Nanoparticles: Characterisation, Synthesis, and Potential Applications Ayad Mohammed NATTAH and Ahmed HASHIM Dielectric Characteristics of PVA/ZrO -SiC	145
	Nanostructures for Electronics Applications Zinah Sattar HAMAD and Ahmed HASHIM Fabrication and Properties of Film Nanocomposites	159
	$(PVA-PAA)_{1-x}/TiN_x$ for Energy Storage and Release Application Ahmed HASHIM and Zinah Sattar HAMAD	165
	Novel Metal-Oxide-NPs-Doped Polymers: Structural and Dielectric Properties for Flexible Pressure Sensors Ahmed HASHIM and Ali JASSIM	177
	Low-Cost and Light-Weight Pressure Sensors Fabricated from BaTiO ₃ -NPs-Doped PVA/PEG Blend Batool MOHAMMED, Hind AHMED, and	
	Ahmed HASHIM Synthesis and Characterisation of Poly(2-Formylpyrrole) (PFPy) by Acids Catalysis and Study of Its Particles'	187
	Size Ahmad AL-HAMDAN, Ahmad AL-FALAH, Fawaz AL- DERI, and Ibrahim AL-GHORAIBI	195
	Study of the Influence of Hydrothermal Coffee-Slime Carbonization Parameters on the Porous Structure and Sorption Properties of Hydrocarbons N. V. SYCH, M. M. TSYBA, V. M. VIKARCHUK,	
	L. A. KUPCHYK, O. S. FEDORYSHYN, and M. V. KRAVCHENKO Properties of Haemostatic Powders Based on Dispersed	207
	Silica, Sodium Alginate and Silver Nanoparticles I. PETRYK, A. KRAVCHENKO, A. EREMENKO, O. ORANSKA, A. RUDENKO, T. HRYTS,	
	M. MALYSHEVA, L. SHTANOVA, P. YANCHUK, and O. TSYMBALYUK	221
т.		3777

ISSN 1816-5230. Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. 2022. Vol. 20, Iss. 1

Effect of Gold Nanoparticles on Cryopreserved Mesenchymal Stem Cells	240
Chalcone-Containing Calix[4]arenas as Promising	249
Effectors of Functional Activity of the Mitochondria of	
the Smooth Muscle	
Yu. V. DANYLOVYCH, H. V. DANYLOVYCH,	
M. D. SVYATNENKO, O. A. YESYPENKO,	
V. I. KALCHENKO, and S. O. KOSTERIN	263
Nanotoxicity: Can We Use Traditionary Methods?	
A. O. ROSHCHUPKIN	279

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. 2022. Vol. 20, Iss. 1

VIII

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ ПЕРЕДПЛАТНИКІВ

Редакція щоквартального збірника наукових праць «НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ» (CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794; у «Каталозі видань України» передплатний індекс: 94919) повідомляє про передплату (починаючи з поточного кварталу випуску). Рекомендуємо оформити передплату безпосередньо перерахуванням оплати у гривнях: у Гривнал. «Отримувачу»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України на розрахунковий рахунок № UA058201720313291001201001901 в банку ГУДКСУ в м. Києві код банку 820172 код ЗКПО: 05417331 для «Постачальника» — Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України Свідоцтво платника податку № 36283185 ІПН 054173326066 Код призначення платежу: 25010100 ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ: за збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РВВ ІМФ НАНУ ПІДСТАВА: передоплата 100% в іноземній валюті (доларах США, євро) через відповідні банки-кореспонденти АТ «Державний експортно-імпортний банк України»: «Отримувачу»: Філія АТ «Державний експортно-імпортний банк України» в м. Києві (Україна, 04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11^в) на розрахунковий рахунок № UA60322313000002530800000067 MOO 322313 для «Постачальника» — Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ: за збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РВВ ІМФ НАНУ ПІДСТАВА: передоплата 100% За цього способу передплати необхідно сповістити редакцію збірника за поштовою адресою: РВВ (№ 83) ІМФ НАНУ, бульв. Акад. Вернадського, 36, 03142 Київ, Україна e-mail: tatar@imp.kiev.ua; факс: +380 44 4242561; телефон: +380 44 4229551, +380 44 4249042 дату сплати, назву установи або найменування передплатника, адресу для поштової доставки, а за потреби — свої реквізити для податкової накладної. Періодичність — том з 4 випусків у рік. Із врахуванням поштової пересилки для передплатників в Україну передплатна ціна: одного примірника випуску — 312 грн., тому - 1248 грн.: для передплатників у країни СНД передплатна ціна: одного примірника випуску — 36 US\$, тому - 144 US\$: для іноземних передплатників назовні СНД передплатна ціна: одного примірника випуску — 40 US\$ (36 EUR), tomy - 160 US\$ (144 EUR). × Зразок для оплати річної передплати Рахунок-фактура «Постачальник»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України «Отримувач»: Філія АТ «Державний експортно-імпортний банк України» в м. Києві (Україна, 04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11⁶) на розрахунковий рахунок № UA60322313000002530800000067, МФО 322313 ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ: за збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для ІМФ НАНУ «Платник»: _____ ПІДСТАВА: передоплата 100%

N	Назва	Од. вим.	Кількість	Ціна	Сума
1	збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології»	прим.	4	36 US\$	144 US
	(включаючи доставку поштою)	-			
	Сума до сплати				144 US\$
_					

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2022

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 144 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, institutions and organizations concerned.

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2022

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, биологии, техники, методов синтеза, обработки и диагностики наноразмерных систем и наномаштабных 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. Вступ», «2. Експериментальна/Теоретична методика», «3. Результати та їх обговорення», «4. Висновки», «Цитована література»), сжатым, без длинных введений, отступлений и повторов, дублирования в тексте данных таблиц, рисунков и подписей к ним. Аннотация и раздел «Висновки» 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 22000 слов и 60 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/маркёры должны быть чёрного цвета и достаточных толщин/размеров для качественного воспроизведения в уменьшенном в 2–3 раза виде (рекомендуемая ширина рисунка — 12,7 см). Снимки должны быть чёткими и контрастными, а надписи и обозначения должны не закрывать существенные детали (для чего можно использовать стрелки). Вместо указания в подтекстовке увеличения при съёмке желательно проставить масштаб (на контрастном фоне) на одном из идентичных сиников. На графиках подписи к осям, выполненные на языке статы, должны содержать обозначения (или наименования) откладываемых величин и через запятую их единицы измерения.

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

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

11. Ссылки на литературные источники следует давать в виде порядкового номера, напечатанного в строку в квадратных скобках. Список литературы составляется в порядке первого упоминания источника. Примеры оформления ссылок приведены ниже; просим обратить внимание на порядок следования инициалов и фамилий авторов, библиографических сведений и на разделительные знаки, а также на необходимость указания всех соавторов цитированной работы и (в конце каждой ссылки) её цифрового идентификатора DOI, если таковой имеется у соответствующей публикации (и указан на её интернет-странице издательства):

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2022

XI

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).
B. B. Karpovych and O. B. Borovkoff, Proc. of Symp. 'Micromaterials Engineering' (Dec. 25-31, Contemport) (Dec. 25-31).

7. B. B. Karpovych and O. B. Borovkoff, *Proc. of Symp. 'Micromaterials Engineering' (Dec. 25–31, 1999)* (Kiev: RVV IMF: 2000), vol. 2, p. 113 (in Russian).

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

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

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

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

Следует применять общепринятые сокращения названий журналов и сборников трудов:

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

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

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

12. Корректура авторам может быть выслана 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 адрее редакции.

Печатные версии рукописи направляются непосредственно в редакцию ННН по почтовому адресу: бульвар Акад. Вернадского, 36, каб. 210; 03142 Киев, Украина либо члену редакционной коллегии (состав редколлегии указан на 2-й странице обложки). Электронный вариант статьи направляется по e-mail: tatar@imp.kiev.ua (с темой, начинающейся словом 'nano').

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

Угода про передачу авторського права

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), 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. 2022

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 Kyiv, 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 200–250 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 22000 words and 60 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. 2022 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 Kyiv, 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, institutions or organizations. Author(s):

		(Last Name, First Name, Affiliation	ı)
Correspondence	Address:		·
Phone and e-mai	l:		
-	(Signature)		(Date)

XIV

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2022

ВИДАВНИЧА ЕТИКА

ТА ЗАПОБІГАННЯ НЕСУМЛІННІЙ ПРАКТИЦІ ПУБЛІКАЦІЙ

Редакційна колегія збірника наукових праць «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» дотримується етичних норм, прийнятих міжнародним науковим співтовариством, і робить усе для запобігання будь-яким порушенням їх. У своїй діяльності редакція спирається на рекомендації Комітету з етики наукових публікацій (http://publicationethics.org).

Обов'язки редакції

- Всі представлені статті рецензуються експертами в даній області.
- Під час розгляду статті враховуються її відповідність предметній області, обґрунтованість, значимість, ориґінальність, читабельність і мова (правопис).
- За результатами рецензування стаття може бути прийнята до опублікування без доробки, прийнята з доробкою або відхилена.
- Відхилені статті повторно не рецензуються.
- Статті можуть бути відхилені без рецензії, якщо вони очевидним чином не підходять для публікації.
- Редакція ухвалює рішення щодо публікації, керуючись політикою збірника, з урахуванням діючого законодавства в області авторського права.
- Не допускається до публікації інформація, якщо є достатньо підстав уважати, що вона є плаґіятом.

За наявности яких-небудь конфліктів інтересів (фінансових, академічних, особистих) всі учасники процесу рецензування повинні сповістити про це редколеґії. Всі спірні питання розглядаються на засіданні редколеґії.

Прийняті до опублікування статті розміщаються у відкритому доступі на сайті збірника; авторські права зберігаються за авторами.

Етичні принципи в діяльності рецензентів

- Рецензенти оцінюють статті за їхнім вмістом, безвідносно до національности, статі, сексуальної орієнтації, релігійних переконань, етнічної приналежности або політичних переконань авторів.
- Співробітники редакції не повинні повідомляти яку-небудь інформацію про статті, що надійшли, особам, які не є рецензентами, авторами, співробітниками редакції та видавництва.
- Рецензування повинне бути проведено об'єктивно. Персональна критика автора неприпустима. Рецензенти зобов'язані обґрунтовувати свою точку зору чітко й об'єктивно.
- Рецензування допомагає видавцеві приймати рішення та за допомогою співробітництва з рецензентами й авторами поліпцити статтю.
- Матеріяли, отримані для рецензії, є конфіденційними документами та рецензуються анонімно.
- Рецензент також зобов'язаний звертати увагу редактора на істотну або часткову подібність представленої статті з якою-небудь іншою роботою, з якою рецензент безпосередньо знайомий.

Принципи, якими повинні керуватися автори наукових публікацій

- Автори статей повинні надавати точний звіт про виконану роботу й об'єктивне обговорення її значимости.
- Автори статті повинні надавати достовірні результати проведеного огляду й аналізи досліджень. Свідомо помилкові або сфальсифіковані твердження неприйнятні.
- Стаття повинна містити достатню кількість інформації для перевірки та повторення експериментів або розрахунків іншими дослідниками. Шахрайські або свідомо неправдиві заяви прирівнюються до нестичного поводження і є неприйнятними.
- Автори можуть надавати оригінальні реґулярні й оглядові роботи. За використання текстової або графічної інформації, отриманої з робіт інших осіб, обов'язково необхідні посилання на відповідні публікації або письмовий дозвіл їхніх авторів.
- Подача статті більш ніж в один журнал розцінюється як неетичне поводження і є неприйнятною.
- Авторство повинне бути обмежене тими, хто вніс значний внесок у концепцію, розробку, виконання або інтерпретацію заявленого дослідження.
- Джерела фінансової підтримки дослідження, що публікується, можуть бути зазначені.

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2022

XV

PUBLICATION ETHICS

AND MALPRACTICE STATEMENT

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

Duties of Editors

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

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

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

Duties of Reviewers

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

Duties of Authors

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

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2022

XVI

PACS numbers: 71.15.-m, 71.30.+h, 72.10.Bg, 72.80.Vp, 73.22.Pr, 73.63.-b, 81.05.ue

Теоретична метода визначення графенових фізичних параметрів

Ю. І. Андрусишин

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», вул. Шевченка, 57, 76018 Івано-Франківськ, Україна

Детальною аналізою методи розрахунку графенових параметрів встановлено взаємозв'язок між концентрацією носіїв струму та напругою закриву. Розглянуто різні механізми розсіяння носіїв у графеновій ґратниці та рухливість, яку вони спричиняють. Практична сторона одержаних результатів показує, як контролювати можливу графенову електропровідність, змінюючи значення хемічного потенціялу.

By means of the detailed analysis of method for calculating the graphene parameters, the relationship between the current-carriers' concentration and the gate voltage is established. Different mechanisms of carriers' scattering in graphene and the mobility they cause are considered. The practical side of the obtained results shows how to control the possible electrical conductivity of graphene by means of changing the chemicalpotential value.

Ключові слова: рухливість, електропровідність, Моттів механізм, термоелектрична потужність, термоелектрична оцінка.

Key words: mobility, electrical conductivity, Mott mechanism, thermoelectric power, thermoelectric evaluation.

(Отримано 9 березня 2021 р; після доопрацювання — 22 березня 2021 р.)

1. ВСТУП

Серед твердих мастильних матеріялів і наповнювачів композитів на основі Карбону (сажа, кокс, природні та штучні графіти тощо) графен найменш досліджено за трибологічними властивостями.

Теоретичні дослідження графенових шарів розпочалися задовго до того, як були одержані практично зразки матеріялів. Двови-

1

мірну форму вуглецю, теоретично описану понад 60 років тому, довго неможливо було одержати на практиці, оскільки вважалося, що двовимірні кристали не можуть існувати через свою нестабільність.

У 2004 році було одержано та відновлено графенову структуру [1, 2]. Графен має унікальні електронні й оптичні властивості для застосування в широкому діяпазоні робочих частот, починаючи від радіочастот, мікрохвиль і закінчуючи оптичним діяпазоном [3–5].

Метою даного дослідження є обчислення поверхневої провідности графенового моношару, яка визначається за формулами Кубо та Мотта, у моделю, який враховує внутрішньоланцюгову та міжзонну провідність, за різних значень хемічного потенціялу.

2. ТЕОРЕТИЧНА МЕТОДИКА

Графен — шар атомів Карбону, з'єднаних спіновими зв'язками в двовимірній гексагональній кристалічній ґратниці, віддаль між двома сусідніми атомами Карбону становить 0,142 нм.

Атом Карбону має шість електронів, розподілених по орбіталях у вигляді $1s^22s^22p^2$. Внутрішні електрони 1s «нейтральні» і не беруть участи в утворенні хемічних зв'язків. Орбіталі 2s, $2p_x$, $2p_y$ гібридизуються, утворюючи три нові орбіталі 2sp у площині xy, кожна з яких містить один електрон. Ці орбіталі орієнтовані по лініях, що виходять від ядра та знаходяться під кутом у 120 ґрадусів один від одного. Саме ці орбіталі сусідніх атомів утворюють міцні σ -зв'язки, які визначають шестикутник як основу графенової ґратниці. Ці ж зв'язки визначають, зокрема, графенові механічні властивості та виняткову цупкість [6].

Однак все ще існує й ортогональна до площини атомів Карбону орбітальна «сила» $2p_z$. Такі орбіталі різних атомів утворюють π -зв'язки, які в графіті відповідають за слабкі Ван дер Ваальсові сили між площинами. На кожні дві орбіталі $2p_z$ є один електрон; тому в ізольованому графеновому шарі є однаковий електрон у кожному вузлі ґратниці. Такі системи називаються напівзаповненими (адже загалом в одному енергетичному стані можуть бути два електрона, які відрізняються спінами). Рівні $2p_z$ -орбіталі викликають дивовижні графенові електронні властивості.

Графенова кристалічна ґратниця — це сукупність двох взаємоз'єднаних ґратниць Браве з атомів С (типу A і B) з елементарною коміркою у вигляді звичайного ромбу (рис. 1). Період цієї ґратниці становить $a = a_0 \sqrt{3} \approx 2,46$ Å [6], де довжина зв'язку між двома сусідніми атомами Карбону $a_0 = 1,42$ Å. Графенова Бріллюенова зона — це правильний шестикутник зі стороною $4/(3\pi a)$ (рис. 2).



Рис. 1. Графенова елементарна комірка (з нееквівалентними вузлами *A* і *B*) та вектор ґратниці Браве [5].¹



Рис. 2. Елементарна комірка та перша Бріллюенова зона [6].²

Нульова маса носіїв заряду у графеновій ґратниці визначає їхню надзвичайно високу рухливість — параметер, що характеризує придатність матеріялу для використання в електроніці.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Розрахунки електропровідности

Чинником, що визначає аналогові застосування, є крутість характеристики $j(V_G)$, яка, як правило, стає нескінченною поблизу граничної напруги, коли температура спадає до нуля. Високий нахил характеристик транзистора, обчислений нами за кімнатної температури, походить від стрибка провідности за нульової температури.

Якщо за нульової температури стрибок провідности дорівнює ΔG , то похідну провідности в точці стрибка за ненульової температури можна оцінити як [7]

$$\frac{dG}{dV_G} = \frac{\Delta G}{\Delta V_G} \,. \tag{1}$$

Також маємо вираз для концентрації носіїв заряду:

$$\sum(|e|\phi,T) = \frac{2}{\pi\hbar^2 v^2} \int_{q_{\min}}^{\infty} \left(1 + \exp\left\{\frac{(q - q_{\min})^2}{2mv_F^2 T} - 1\right\}\right)^{-1} q dq, \quad (2)$$

де т — ефективна маса електрона, визначена співвідношенням

$$m_{e}^{*} = m_{0} \left[1 + E_{p} \frac{E_{g} + 2\Delta / 3}{E_{g} \left(E_{g} + \Delta \right)} \right]^{-1}.$$
 (3)

Для зазначених вище конструктивних параметрів (температура виражається в електрон-вольтах)

$$\Delta(|e|V_G) = 4,266T + 0,8775\sqrt{T}, \qquad (4)$$

$$\frac{dG}{dV_G} = \frac{\Delta G(T=0 \text{ K})}{4,266T+0,8775\sqrt{T}}.$$
 (5)

Оцінка виявляється дуже точною; на рис. 3 і в табл. 1 показано порівняння нахилу, розрахованого за розрахунковою формулою (пунктирна лінія), зі значеннями, одержаними з точних чисельних розрахунків.



Рис. 3. Порівняння розрахункової характеристики (пунктирна лінія) з точними чисельними розрахунками (точки).³

ТАБЛИЦЯ 1.4

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$rac{dG}{dV_G}$	600	248	195	132	105	98	91	88	87	87,5
Т, К	5	20	35	70	120	165	200	240	270	300

Зауважимо, що присутність доданка, пропорційного \sqrt{T} , у знаменнику знову зумовлено наявністю ізотропного зсуву вздовж осі імпульсу в спектрі двовимірної графенової ґратниці. Можна було припустити, що для одержання нахилу характеристики за ненульової температури достатньо буде розділити величину стрибка на T; ця метода працює, наприклад, для оцінки розподілу Фермі.

3.2. Розрахунки електропровідности

Графенів моношар характеризується поверхневою провідністю, визначеною за формулою Кубо [3]:

$$\sigma_{s}(\omega,\mu_{c}) = \frac{-ie^{2}k_{B}T}{\pi\hbar^{2}(\omega-i2\Gamma)} \left(\frac{\mu_{c}}{k_{B}T} + 2\ln\left(\exp\left(-\frac{\mu_{c}}{k_{B}T}\right) + 1\right)\right) - \frac{ie^{2}(\omega-i2\Gamma)}{\pi\hbar^{2}} \int_{0}^{\infty} \frac{\left(\exp\left(-\frac{\xi+\mu_{c}}{k_{B}T}\right) + 1\right)^{-1} - \left(\exp\left(\frac{\xi-\mu_{c}}{k_{B}T}\right) + 1\right)^{-1}}{(\omega-i2\Gamma)^{2} - (2\xi/\hbar)^{2}} d\xi, \quad (6)$$

де $\omega = 2\pi f$ — частота, $\mu = 0-1$ eB — хемічний потенціял (1 eB = = 1,602·10⁻¹⁹ Дж), $\Gamma = 10^{12}$ с⁻¹ — фактор релаксації, T — температура (= 300 K), $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — Больцманнова стала, $\hbar =$ = 1,054·10⁻³⁴ — Планкова стала, $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ К — заряд електрона.

Залежність провідности двовимірного графенового шару від частоти в діяпазоні від 0,001 ТГц до 1000 ТГц показано на рис. 4. Розрахунок проводився по першому доданку формули Кубо (6).

Ефективна діелектрична проникність використовується в електродинамічних задачах, та Максвеллові рівняння містять і об'ємну провідність σ , яка має бути виражена як поверхнева провідність. У разі графенового моношару вводиться складна діелектрична проникність [8]:

$$\varepsilon(\omega,\mu_c) = 1 + \frac{i\sigma(\omega,\mu_c)}{\varepsilon_0 \omega d}, \qquad (7)$$

де $d = 1 \cdot 10^{-9}$ м — ефективна товщина графенового моношару, $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \Phi/м$ — діелектрична стала.

Моттове рівняння є більш простим для обчислення графенової провідности [9, 10]. Вираз для провідности має вигляд:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{-1/4}\right]; \tag{8}$$

параметер T_0 визначається за формулою:

$$T_0 = \frac{\lambda \alpha^3}{k_B g(E_F)}, \qquad (9)$$

де α — радіюс розташування, $g(E_F)$ — густина станів на рівні Фермі, $\lambda \in$ числовим фактором.

На рисунку 5 показано температурну залежність електричного опору, нормованого на значення опору для $T_0 = 273,1$ К, із віссю ординат $\log \left[R(T)/R(T_0) \right]$ як функції параметра $T^{-1/4}$.

Графенову поверхневу провідність розраховували за формулою



Рис. 4. Поверхнева провідність двовимірного графенового шару, залежна від частоти: $1 - \mu = 0,0$ eB; $2 - \mu = 0,15$ eB; $3 - \mu = 0,5$ eB; $4 - \mu = 1,0$ eB.⁵



Рис. 5. Відносний опір (логаритмічна шкала) для зразків товщиною графенового шару в залежності від $T^{-1/4}$ [11].⁶



Рис. 6. Залежність провідности від температури в Моттових координатах, де *G* — власне графенова провідність.⁷

(8) для кімнатної температури T = 300 К. Допускалися такі значення параметрів: частота релаксації $\Gamma = 10^{12} \text{ c}^{-1}$, ефективна товщина графенового шару $d = 1 \cdot 10^{-9}$ м, діяпазон хемічного потенціялу $\mu - 0 - 1$ eB.

З графіка залежности провідности від температури визначається параметер T_0 , який є кутовим коефіцієнтом (рис. 6). Знаючи цей параметер, можна визначити довжину стрибка, енергетичний бар'єр, концентрацію домішок [12].

Середня довжина кроку в локальних станах поблизу рівня Фермі для заданої температури є

$$R = \frac{3}{8} \alpha \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}, \qquad (10)$$

де α — радіюс розташування (для аморфних напівпровідників α = 10 Å). Енергетичний бар'єр визначається за формулою

$$\Delta E = 3 \left(2\pi R^3 g(E_F) \right)^{-1}, \qquad (11)$$

де $g(E_F)$ — густина станів, розташованих поблизу рівня Фермі. Концентрація дірок визначається величиною

$$N_t = g(E_F) \Delta E \,. \tag{12}$$

Ці параметри характеризують процес зміни провідности та представлені в табл. 2.

З таблиці З видно, що зразки, які мають більшу провідність (№ 2), також мають високе значення концентрації дірок, коротку ТАБЛИЦЯ 2.8

N⁰	1	2	3	4
R(T), Ом	0,49	0,45	0,42	0,41
Т, К	553	573	673	693
<i>R</i> (<i>T</i> ₀), Ом	0,68	0,68	0,68	0,68

ТАБЛИЦЯ 3 [12].9

NG	$g(E_F)$, el	$B^{-1} \cdot c m^{-1}$	<i>R</i> , нм		R , нм ΔE , eB N_t , см ⁻³		CM^{-3}	
JN≌	I	II	Ι	II	Ι	II	Ι	II
1*	—	$1,14 \cdot 10^{20}$	_	370	_	0,041	_	$46,74 \cdot 10^{17}$
2^*	$8,69 \cdot 10^{20}$	$1,5.10^{20}$	244	345	0,019	0,039	$165{\cdot}10^{17}$	$58,5 \cdot 10^{17}$
3^*	$3,39 \cdot 10^{20}$	$1,02 \cdot 10^{20}$	329	373	0,020	0,045	$67, 8 \cdot 10^{17}$	$50 \cdot 10^{17}$
4^{*}	$2,91 \cdot 10^{21}$	$1,02 \cdot 10^{20}$	192	246	0,012	0,028	$350{\cdot}10^{17}$	$28,6 \cdot 10^{17}$

ТАБЛИЦЯ 4.¹⁰

Nº	1*	2^*	3^*	4^*	5^*	6^*
TCR, % °C ⁻¹	0,58	0,6	0,6	0,61	0,43	0,54

довжину ходу та середнє (по обчислених) значення потенціяльного бар'єру. Це може вказувати на більшу кількість локальних графітових ділянок у сітці графенового оксиду після відпалу. Зразок № 4 має максимальну концентрацію дефектів.

Для визначення температурного коефіцієнта електроопору використовується співвідношення

$$TCR = \frac{R - R_0}{R_0 \Delta T} \,. \tag{13}$$

Результати розрахунку представлено в табл. 4.

3.3. Густина станів і концентрація носіїв у графеновому шарі

Більшість досліджень графенового енергетичного спектру ґрунтується на теорії функціоналу густини.

Числові розрахунки, проведені за допомогою цієї методи, показують розрив у графеновому спектрі енергій через наявність домішок. Однак необхідно пояснити природу цього ефекту; крім перерахованих вище чисельних розрахунків, провести аналітичні дослідження впливу забруднення на енергетичний спектер і графенові властивості.

8

Слід зазначити, що у разі розриву графенового спектру енергій, у разі пониження рівня Фермі в області цього проміжку, швидкість електронів на рівні Фермі може зменшитися. Це понижує рухливість електронів та електропровідність, що може призвести до погіршення графенових функціональних властивостей як матеріялу для польових транзисторів.

Ліфшиців однозонний модель був використаний для пояснення природи впливу впорядкування домішок на графенів спектер енергій та електропровідність.

Гамільтоніян у Ліфшицевому однозонному моделю, який описує одноелектронні стани графенового шару, леґованого атомами заміщення, можна представити так [3, 5, 13–15]:

$$\begin{split} H &= \sum_{in} |in\rangle v_{in} \left\langle in \left| + \sum_{in,i'n' \neq in} \left| in \right\rangle h_{in,i'n'} \left\langle i'n' \right|; \right. \right. \\ H &= \tilde{H} + \tilde{V}, \\ \tilde{H} &= \sum_{in} |in\rangle \sigma_i \left\langle in \left| + \sum_{in,i'n' \neq in} \left| in \right\rangle h_{in,i'n'} \left\langle i'n' \right|, \right. \right. \\ \tilde{V} &= \sum_{in} \tilde{v}_{in}, \ \tilde{v}_{in} &= |in\rangle (v_{in} - \sigma_i) \left\langle in \right|. \end{split}$$
(14)

Загаяна Ґрінова функція для графенового шару, яка є аналітичною функцією у верхній півплощині комплексних значень енергії *z*, задається виразом

$$G(z) = (z - H)^{-1}.$$
 (15)

Ґрінова функція задовольняє Дайсоновому рівнянню

$$G = \tilde{G} + \tilde{G}\tilde{V}G, \qquad (16)$$

де $\tilde{G} = (z - \tilde{H})^{-1}$ — Ґрінова функція для ефективного Гамільтоніяна \tilde{H} у формулі (14).

Матриця розсіяння T обчислюється з випадковим потенціялом і задовольняє рівнянню

$$T = \tilde{V} + \tilde{V}\tilde{G}T.$$
(17)

Представимо матрицю Т у вигляді:

$$T = \sum_{in} T_{in} \,. \tag{18}$$

Іґноруючи процеси розсіяння на кластерах з трьох і більше

атомів, малі за деякими параметрами, густину одноелектронних графенових станів можна представити як [15]

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{\nu} \sum_{i,\lambda} P^{\lambda 0 i} g^{\lambda 0 i}(\varepsilon),$$

$$g^{\lambda 0 i}(\varepsilon) =$$

$$= -\frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ \tilde{G} + \tilde{G} t^{\lambda 0 i} \tilde{G} + \sum_{\substack{(li) \neq (0i) \\ \lambda}} P^{\lambda' l j / \lambda 0 i} \tilde{G} \Big[t^{\lambda' l j} + T^{(2) \lambda 0 i, \lambda' l j} + T^{(2) \lambda' l j, \lambda 0 i} \Big] \tilde{G} \right\}_{0 i 0 i}.$$
(19)

Під станами розуміється середній розподіл домішкових атомів по вузлах кристалічної ґратниці. Розрахункові рівняння випливають з наведеного вище когерентного потенціялу [15]:

$$\sigma_i = \langle v_i \rangle - (v_A - \sigma_i) \tilde{G}_{0i0i}(\varepsilon) (v_B - \sigma_i), \quad \langle v_i \rangle = (1 - y_i) v_A + y_i v_B. \quad (20)$$

Фур'є-зображення Ґрінової функції задається такими виразами [15] (хвильовий вектор змінюється в межах Бріллюенової зони):

$$\tilde{G}_{11}(\mathbf{k},\varepsilon) = \frac{\varepsilon - \sigma_2}{D(\mathbf{k},\varepsilon)}; \quad \tilde{G}_{12}(\mathbf{k},\varepsilon) = \frac{h_{21}(\mathbf{k})}{D(\mathbf{k},\varepsilon)};$$

$$\tilde{G}_{21}(\mathbf{k},\varepsilon) = \frac{h_{12}(\mathbf{k})}{D(\mathbf{k},\varepsilon)}; \quad \tilde{G}_{22}(\mathbf{k},\varepsilon) = \frac{\varepsilon - \sigma_1}{\varepsilon - \sigma_2}\tilde{G}_{11}(\mathbf{k},\varepsilon); \quad (21)$$

$$D(\mathbf{k},\varepsilon) = (\varepsilon - \sigma_1)(\varepsilon - \sigma_2) - h_{12}(\mathbf{k})h_{21}(\mathbf{k}).$$

У цьому моделю енергетичний спектер електронів у центрі зони представлений в основному значеннями базового хвильового



Рис. 7. Залежність графенової провідности від концентрації носіїв струму [6].¹¹

вектора k з областей навколо Діракових точок. У Бріллюеновій зоні є два таких райони.

Розв'язок системи рівнянь у цьому випадку є наступним [15]:

$$\begin{split} \tilde{G}_{01,01}(\varepsilon) &= -\frac{S_{1}(\varepsilon - \sigma_{2}')}{\pi \hbar^{2} v_{F}^{2}} \ln \sqrt{\frac{w^{2}}{(\varepsilon - \sigma_{1}')(\varepsilon - \sigma_{2}')} - 1} - i \frac{S_{1} |\varepsilon - \sigma_{2}'|}{2 \hbar^{2} v_{F}^{2}}; \\ \tilde{G}_{02,02}(\varepsilon) &= -\frac{S_{1}(\varepsilon - \sigma_{1}')}{\pi \hbar^{2} v_{F}^{2}} \ln \sqrt{\frac{w^{2}}{(\varepsilon - \sigma_{1}')(\varepsilon - \sigma_{2}')} - 1} - i \frac{S_{1} |\varepsilon - \sigma_{1}'|}{2 \hbar^{2} v_{F}^{2}}; \\ \sigma_{1}' &= y_{1} \delta - y_{1} (1 - y_{1}) \delta^{2} \frac{S_{1}(\varepsilon - y_{2} \delta)}{\pi \hbar^{2} v_{F}^{2}} \ln \sqrt{\frac{w^{2}}{|(\varepsilon - y_{1} \delta)(\varepsilon - y_{2} \delta)|} - 1}; \\ \sigma_{1}'' &= -y_{1} (1 - y_{1}) \delta^{2} \frac{S_{1}(\varepsilon - y_{2} \delta)}{2 \hbar^{2} v_{F}^{2}}; \\ \sigma_{2}' &= y_{2} \delta - y_{2} (1 - y_{2}) \delta^{2} \frac{S_{1}(\varepsilon - y_{1} \delta)}{\pi \hbar^{2} v_{F}^{2}} \ln \sqrt{\frac{w^{2}}{|(\varepsilon - y_{1} \delta)(\varepsilon - y_{2} \delta)|} - 1}; \\ \sigma_{2}'' &= -y_{2} (1 - y_{2}) \delta^{2} \frac{S_{1}(\varepsilon - y_{1} \delta)}{2 \hbar^{2} v_{F}^{2}}. \end{split}$$

На рисунку 7 представлено якісну картину залежности графенової провідности від концентрації носіїв струму: (*a*) для короткосяжних потенціялів розсіяння та для акустичного фононного розсіяння провідність є постійною; (б) розсіяння на йонізованих (заряджених) забруднювальних домішках дає лінійну залежність за зазначеними вище механізмами. Залежність режиму балістичного пропускання також показано окремо.

4. ВИСНОВКИ

1. Зроблено опис густини електронних станів і взаємозв'язку між концентрацією носіїв струму та напругою закриву.

2. Виявлено залежність кількости режимів провідности від енергії та величини максимальної провідности.

3. Показано різні механізми розсіяння носіїв у графеновій ґратниці та рухливість, яку вони викликають.

4. Знайдено залежність графенової провідности від температури та частоти, якщо механізм провідности носіїв заряду визначається стрибковою провідністю через енергетичні дірки, розташовані поблизу рівня Фермі (Моттів механізм).

5. Практична сторона одержаних результатів показує, як контролювати можливу графенову електропровідність, змінюючи значення хемічного потенціялу.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

- 1. Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010: Graphene (Stockholm: The Royal Swedish Academy of Sciences: 2010).
- K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science*, 306, No. 5696: 666 (2004); https://doi.org/10.1126/science.1102896
- G. W. Hanson, J. of Appl. Phys., 113: 029902 (2013); https://doi.org/10.1063/1.2891452
- K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer, *Solid State Communications*, 146: 351 (2008); https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.024
- 5. V. Ryzhii, J. Appl. Phys., 101: 024509 (2007); https://doi.org/10.1063/1.2426904
- 6. Ю. О. Кругляк, М. В. Стріха, *Ceнcopha електроніка і мікросистемні технології*, 13, № 3: 5 (2016); http://liber.onu.edu.ua/pdf/SENS_ELECT.pdf
- О. А. Голованов, Г. С. Макеева, В. В. Вареница, Надежность и качество сложных систем, 4: 36 (2014);
- https://nikas.pnzgu.ru/files/nikas.pnzgu.ru/26.pdf
 8. L. A. Falkovsky, *Phys. Rev. B*, 75: 033409 (2007);
- https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.033409
- 9. В. Ф. Гантмахер, Электроны в неупорядоченных средах (Москва: Физматлит: 2013).
- Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, Электронные свойства легированных полупроводников (Москва: Наука: 1979).
- O. B. Геращенко, Фазовые переходы, межфазные границы и наноматериалы, 4: 116 (2017); http://pti-nt.ru/ru/issue/publication/424-pryjkovayaprovodimost-s-zakonom-12-v-mnogosloiynyh-nanokompozitahco40fe40b2034sio266c47-vblizi-perehoda-metall-dielektrik
- 12. O. O. Kotik, V International Scientific-Practical Conference 'Conceptual Ways of Science Development' (14–15 May, 2020) (2020).
- W. Gao, J. Shu, C. Qiu, and Q. Xu, ACS Nano, 6, No. 9: 7806 (2012); https://doi.org/10.1021/nn301888e
- 14. Andrea F. Young and Philip Kim, Nature Physics, 5: 222 (2009); https://doi.org/10.1038/nphys1198
- С. П. Репецький, І. Г. Вишивана, С. П. Кручинін, О. Я. Кузнєцова, Р. М. Мельник, *Металофіз. новітні технол.*, 41, № 4: 427 (2019); https://doi.org/10.15407/mfint.41.04.0427

REFERENCES

- 1. Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010: Graphene (Stockholm: The Royal Swedish Academy of Sciences: 2010).
- K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang,
 S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science*, 306, No. 5696:
 666 (2004); https://doi.org/10.1126/science.1102896
- G. W. Hanson, J. of Appl. Phys., 113: 029902 (2013); https://doi.org/10.1063/1.2891452

- K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer, *Solid State Communications*, 146: 351 (2008); https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.024
- 5. V. Ryzhii, J. Appl. Phys., 101: 024509 (2007); https://doi.org/10.1063/1.2426904
- Yu. A. Kruglyak and M. V. Strikha, Sensor Electronics and Microsystem Technologies, 13, No. 3: 5 (2016) (in Ukrainian); http://liber.onu.edu.ua/pdf/SENS_ELECT.pdf
- O. A. Golovanov, G. S. Makeeva, and V. V. Varenitsa, *Reliability and Quality of Complex Systems*, 4: 36 (2014) (in Russian); https://nikas.pnzgu.ru/files/nikas.pnzgu.ru/26.pdf
- 8. L. A. Falkovsky, *Phys. Rev. B*, **75**: 033409 (2007); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.033409
- 9. V. F. Gantmakher, *Electrons in Disordered Media* (Moscow: Fizmatlit: 2013) (in Russian).
- 10. B. I. Shklovsky and A. L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconduc*tors (Moscow: Nauka: 1979) (in Russian).
- O. V. Gerashchenko, Fazovyye Perekhody, Mezhfaznyye Granitsy i Nanomaterialy, 4: 116 (2017) (in Russian); http://ptint.ru/ru/issue/publication/424-pryjkovaya-provodimost-s-zakonom-12-vmnogosloiynyh-nanokompozitah-co40fe40b2034sio266c47-vblizi-perehodametall-dielektrik
- 12. O. O. Kotik, V International Scientific-Practical Conference 'Conceptual Ways of Science Development' (May 14–15, 2020) (in Ukrainian).
- 13. W. Gao, J. Shu, C. Qiu, and Q. Xu, ACS Nano, 6, No. 9: 7806 (2012); https://doi.org/10.1021/nn301888e
- 14. Andrea F. Young and Philip Kim, *Nature Physics*, 5: 222 (2009); https://doi.org/10.1038/nphys1198
- S. P. Repetsky, I. G. Vyshyvana, S. P. Kruchinin, O. Ya. Kuznetsova, and R. M. Melnyk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 41, Iss. 4: 427 (2019) (in Ukrainian); https://doi.org/10.15407/mfint.41.04.0427

57, Shevchenko Str.,

 4 TABLE 1.

⁸ TABLE 2.

¹⁰ **TABLE 4.**

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,

UA-76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine

¹ Fig. 1. Unit cell of graphene (with non-equivalent sites A and B) and the Bravais lattice vector [5].

² Fig. 2. Unit cell and the first Brillouin zone [6].

³ Fig. 3. Comparison of the calculated characteristics (dashed line) with exact numerical calculations (points).

⁵ Fig. 4. Dependence of surface conductivity of a two-dimensional layer of graphene on frequency: $1-\mu = 0.0$ eV; $2-\mu = 0.15$ eV; $3-\mu = 0.5$ eV; $4-\mu = 1.0$ eV.

⁶ Fig. 5. Relative resistance (logarithmic scale) for samples with graphene layer thickness vs $T^{-1/4}$ [11].

⁷ Fig. 6. Temperature dependence of conductivity in Mott coordinates, where G is conductivity of graphene proper.

⁹ TABLE 3.

¹¹ Fig. 7. Dependence of graphene conductivity on the concentration of current carriers [6].

© 2022 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні.

PACS numbers: 73.21.Fg, 73.40.Lq, 73.63.Hs, 81.07.St, 85.35.Be

Theoretical Study of the Conduction Band and Energy Gap of GaInNAs/InP Quantum Well Structure

Hassan T. B. ALHammade

College of Science, Al Muthanna University, 66001 Al Samawa City, Iraq

Changes of temperature and composition play a major role in enhancement of the electronic properties of low-dimensional semiconductor devices. Therefore, the interest of researchers in this field is increased. In this article, we study the effect of both the temperature and the nitrogen ratio on the electronic structure of $Ga_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}/InP$ quantum well. The band anticrossing model, Varshni model, and Bose–Einstein model are adopted to determine the nitrogen effect on conduction band (E_- and E_+). The band gap of $Ga_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}/InP$ quantum wells are estimated as functions of nitrogen content and temperature. The splitting of conduction band into two non-parabolic subbands due to adding the nitrogen to GaInAs alloy contributes into increase of the band offset of $Ga_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}/InP$ quantum well, and thus, into increase of the number of energy states inside the quantum well. The results may be useful for applications in electronic and optical devices.

Зміни температури та складу відіграють важливу роль у поліпшенні електронних властивостей низьковимірних напівпровідникових пристроїв. Тому інтерес дослідників до цієї сфери підвищується. У цій статті ми вивчаємо вплив як температури, так і Нітроґенового співвідношення на електронну структуру квантової ями Ga_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}/InP. Модель антиперетинання зон, модель Варшні та модель Бозе-Айнштайна прийнято для визначення ефекту Нітроґену на зону провідности (E_- і E_+). Ширина забороненої (енергетичної) зони для Ga_xIn_{1-x}As як тернарного стопу та зонні зміщення (ΔE_c , ΔE_v) для квантових ям Ga_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}/InP оцінюються як функції вмісту Нітроґену та температури. Розщеплення зони провідности на дві непараболічні підзони за рахунок додавання Нітроґену до стопу GaInAs сприяє збільшенню зміщенню зони квантової ями Ga_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}/InP, і, таким чином, збільшенню кількости енергетичних станів всередині квантової ями. Результати можуть бути корисні для застосувань в електронних і оптич-

15

них пристроях.

Key words: $Ga_x In_{1-x}N_y As_{1-y}/InP$ quantum well, conduction band, band anticrossing, band offset.

Ключові слова: квантова яма $Ga_x In_{1-x} N_y As_{1-y} / InP$, зона провідности, антиперетинання зон, зміщення зони.

(Received 25 March, 2021)

1. INTRODUCTION

GaInAs/InP is a semiconductor material formed of elements that fall into Group III and V of the periodic table [1]. Indium phosphide (InP) is a binary compound with a zinc blende (ZB) structure, has direct band gap energy about 1.35 eV and 1.425 eV at 300 K and 0 K, respectively. It is an important semiconductor material and is used as a base for high speed electrical and optoelectronic devices [2-5]. Dilute group arsenide-nitride compound semiconductors, such as GaAsN and GaInAsN, attracted the interest of many researchers [6]. The band gap energy *versus* lattice parameter relation for GaInAsN, GaInAs, InP, and GaAs is shown in Fig. 1 [7]. The InGaAsN/InP QW have been applied as waveguide diode lasers, and diode lasers emitting [6].

In this study, we start by examining the conduction band and electron effective mass effect with the presence of nitrogen content of GaInNAs alloy by the BAC model. Next, it is explained the band gap of GaInAs and GaInNAs alloys as function of temperature and



Fig. 1. Band gap energy *versus* lattice parameter of GaAsN, GaInAs and GaInAsN calculated within the framework of the BAC model for an interaction parameter C_{NM} derived in this work. The dotted line indicates the band gap of GaInAsN lattice matched to InP.

nitrogen content by means of the use of Varshni and Bose-Einstein models. Then, we calculate the band offsets and energy states for the GaInNAs/InP and GaInAs/InP quantum well (QW) structures. Finally, there are discussed the advantages of temperature and nitrogen content effects on the electronic properties of GaInNAs/InP and GaInAs/InP quantum well structures.

2. THEORETICAL PART

An anticrossing interaction between the narrow band of localized nitrogen states and the extended conduction-band states of semiconductor alloys can be treated using perturbation theory, leading to the following eigenvalue equation [8, 9]:

$$\begin{vmatrix} E_{N} - E_{M} & V_{MN} \\ V_{MN} & E_{M} - E_{N} \end{vmatrix} = 0.$$
 (1)

The solution to this eigenvalue problem gives us the dispersion relation for the dilute nitride:

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \left\{ E_N + E_M(\mathbf{k}) \pm \left[\left(E_N - E_M(\mathbf{k}) \right)^2 + 4V_{MN}^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\}, \quad (2)$$

where

$$E_M(\mathbf{k}) = E_g^{(\text{GaInAs})} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}.$$
 (3)

For $\mathbf{k} = \mathbf{0}$,

$$E_M(T) = E_g^{\text{(GaInAs)}} = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T+\beta}, \qquad (4)$$

and

$$E_{M}(T) = E_{g}^{(\text{GaInAs})} = E_{g}(0) - \frac{2a_{B}}{e^{\frac{\theta_{B}}{T}} - 1},$$
 (5)

where E_M and E_N are the energies of the unperturbed conduction band edge and of the N level relative to the top of the valence band, respectively, and V_{MN} is the matrix element of the term describing the interaction and hybridization between localized N states and the extended states.

We have gathered all the parameters necessary for band anticrossing (BAC) modelling in Table 1.

TABLE 1. Parameters used for calculations within the framework of theBAC model.

Parameters	Value	Refs.
$oldsymbol{E}_N$	1.64_	[9]
$V_{_{NM}}$	$C_{_{NM}}\sqrt{y}$	[9]
C_{NM}	2.7	[10, 12]

TABLE 2. The values of the important parameters, which are within the Varshni and Bose–Einstein expressions.

	<i>E</i> (0), eV	α , eV/(K·10 ⁻⁴)	β, Κ	<i>E</i> (0), eV	$a_{\scriptscriptstyle B}$, eV	θ_B , K	Refs.
GaInNAs	1.067 (0.961)	6	500	1.063 (0.957)	0.137	360	[9]
GaInAs	1.347 (1.221)	6	300	1.346(1.22)	0.07	180	[9]
InP	1.425 (1.35)	—		—	—		[3]

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \\ = \frac{1}{2} \left\{ \left(E_N + E_g^{(\text{GaInAs})} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right) \pm \left[\left(E_N - E_g^{(\text{GaInAs})} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right)^2 + 4V_{MN}^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\} .(6)$$

Within the Varshni model [11, 15],

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}, \qquad (7)$$

where $E_g(0)$ is the energy gap at absolute zero, T is an absolute temperature, and

$$E_{\pm}(T) = \frac{1}{2} \left\{ \left(E_N + E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \right) \pm \left[\left(E_N - \left(E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \right) \right)^2 + 4V_{MN}^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\}.$$
(8)

Constants β and α have the values listed in Table 2.

Within the Bose-Einstein model [13, 14],

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{2a_B}{e^{\frac{\theta_B}{T}} - 1},$$
(9)

where $\theta_B = E/k_B$ is the temperature of the phonon oscillator.
$$E_{\pm}(T) = \frac{1}{2} \left\{ \left(E_N + E_g(0) - \frac{2a_B}{e^{\frac{\theta_B}{T}} - 1} \right) \pm \left[\left(E_N - \left(E_g(0) - \frac{2a_B}{e^{\frac{\theta_B}{T}} - 1} \right) \right)^2 + 4V_{MN}^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\}.$$
(10)

The electron effective mass m_e^* for the GaInNAs is much greater than that for the GaInAs with the same In concentration, and increases as the N concentration increasing up to 1% [17]. It can be evaluated as in Ref. [19] from the dispersion relations displayed in Eq. (2),

$$m_{e}^{*} = 2m_{e}^{*(\text{GaInAs})} \left[1 + \frac{\left| E_{N} - E_{g} \right|}{\left(E_{N} - E_{g} \right)^{2} + 4V_{MN}^{2}} \right].$$
(11)

3. RESULTS AND DISCUSSION

According to the BAC model, the interaction between the highly localized nitrogen states (E_N) and the extended conduction band states for the host GaInAs semiconductor matrix leads to a splitting of the conduction band into energy states $(E_- \text{ and } E_+)$ as illustrated in Fig. 2. Figure 2 shows a distinct flattening of the conduction band E_- for energies approaching the E_N (for $k \approx 0.15\pi/a$). For comparison, the unperturbed GaInAs conduction band and the position of the nitrogen level are shown.

Figure 3 shows dispersion relations for the conduction E_+ and E_-



Fig. 2. BAC-model E(k)-band plots at 300 K.



Fig. 3. Calculated dispersion relations $E(\mathbf{k})$ and $E_{+}(\mathbf{k})$ for $Ga_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}$ for three different electron effective masses.



Fig. 4. The theoretical temperature dependence of the band-gap energy E_g , E_+ , and E_- for $\text{Ga}_x \text{In}_{1-x} N_y \text{As}_{1-y}/\text{InP}$ QW at different nitrogen ratios (y = 0, 0.015) by the Varshni and B–E formulas in the range 0–300 K. The upper and under curves are calculated with Eqs. (7) and (10), whereas the middle curves are calculated by Eqs. (7) and (9).

subbands for $Ga_x In_{1-x}N_y As_{1-y}$ at different electron effective masses. The strength of anticrossing interaction between the localized and delocalized states varies across the different conduction-band minima (points X, L, Γ), changing the fundamental nature of the gap. As noted from Figure 3, the conduction E_+ and E_- subbands at the Γ -point ($\mathbf{k} = \mathbf{0}$) is not changed with increasing electron effective mass, and on the contrary, at X and L points.

The theoretical temperature dependence of the E_+ and E_- energies for $GaxIn_{1-x}N_yAs_{1-y}$ alloy at different nitrogen ratios in the range 0-300 K is shown in Fig. 4.

The energy gap of semiconductors tends to reduce as the temperature is increased. This behaviour can be better understood, if we consider that the interatomic spacing is expanded due to the amplitude of the atomic vibrations increased because of the increasing of thermal energy. This effect is specified by the linear expansion coefficient of the material; however, the increase of interatomic spacing will reduce the potential between the electrons in the material that, in turn, reduces the value of the energy gap. Temperature dependence of energy gap, E_g , in $\text{Ga}_x \text{In}_{1-x} \text{As}$ alloy (middle curves) was calculated by means of the Varshni and B–E formulas.

Nitrogen-content dependence of E_{-} and E_{+} transitions is shown in Fig. 5. The results in Fig. 5 show a dramatic difference in the Ncomposition dependence of the low-energy E_{-} and E_{+} transitions at the Γ point. The E_{-} and E_{+} transitions show a very strong, nonlinear dependence on the N content. The lines show the calculated dependences for E_{-} and E_{+} using the BAC model.

The calculated band offsets (ΔE_c , ΔE_v) for N-containing system



Fig. 5. Nitrogen-composition dependence of E_{-} and E_{+} energies. The curves represent the BAC-model predictions for $Ga_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}/InP$ QW.

TABLE 3. Calculated band offsets $(\Delta E_c, \Delta E_v)$ for $\text{Ga}_x \text{In}_{1-x} N_y \text{As}_{1-y}/\text{InP QW}$ at different temperatures (T = 0 K, 300 K) and the nitrogen content (y = 0, 0.015%).

<i>y</i> , %	Т, К	ΔE_c , meV	ΔE_{v} , meV
0	0	25	53
	300	41	88
0.015	0	115	244
	300	124	256

Quantum number, n	Electron energy e_n , meV	Heavy hole hh_n , meV	Light hole hl_n , meV
1	23	13	48
2	92	52	192
3	_	117	_
4		208	

TABLE 4. Bound state energies of the 10 nm thickness $Ga_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}/InP$ QW at 300 K calculated using the finite well model.

TABLE 5. Bound state energies of the 10 nm thickness $Ga_xIn_{1-x}As/InP$ QW at 300 K calculated using the finite well model.

Quantum number,	Electron energy e_n ,	Heavy hole hh_n ,	Light hole hl_n ,
n	meV	meV	meV
1	17.6	6	31
2	—	25	—
3	—	56	—

QW and another N-free QW are shown in Table 3. The effect of both temperature and nitrogen on the band offset is strongly observed. As seen from Table 3, the band offsets are increased with an increase in both temperature and nitrogen content in $Ga_{0.37}In_{0.63}N_{0.015}As_{0.985}$ and $Ga_{0.37}In_{0.63}As$ alloys. This leads to an increase in the energy states inside the quantum well that, in turn, leads to an improvement in the electronic and optical applications of the devices. This result is agreed with [18].

For comparison between N-containing system QW and another N-free QW, the bound state energies [in meV units] for both systems at room temperature are shown in Tables 4 and 5, respectively.

4. CONCLUSION

This study has shown that nitrogen has a large effect on the conduction band structure. The results show that the addition of a few percent of N into GaInAs to form GaInNAs alloys leads to reducing the energy gap close to the Γ point. In addition, the dispersion relations show effective mass independent on electrons especially at the points Γ and L. In contrast, there are shown its temperature dependence. The band offsets also are affected by an increase of nitrogen content. This one leads to an increase of the bound states inside the $Ga_xIn_{1-x}N_yAs_{1-y}/InP$ quantum well. Consequently, the transported charge carriers in the well are increased, and this one leads to improving the performance of the devices.

REFERENCES

- 1. E. Herbert Li, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 34, No. 6: 982 (1998); doi:10.1109/3.678594
- H. Burkhard, H. W. Dinges, and E. Kuphal, Journal of Applied Physics, 53, No. 1: 655 (1982); https://doi.org/10.1063/1.329973
- 3. R. Ahuja et al., Solid State Communications, 104, No. 5: 249 (1997); https://doi.org/10.1016/S0038-1098(97)00287-1
- 4. J. Mudron et al., ASDAM'98. Conference Proceedings. Second International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems (Cat. No. 98EX172) (IEEE: 1998); doi:10.1109/ASDAM.1998.730207
- N. P. Siwak, X. Z. Fan, and R. Ghodssi, Journal of Micromechanics and Microengineering, 25, No. 4: 043001 (2015); https://doi.org/10.1088/0960-1317/25/4/043001
- 6 J. Wagner et al., 16th IPRM. 2004 International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IEEE: 2004); doi:10.1109/ICIPRM.2004.1442604
- 7. D. Serries et al., Conference Proceedings. 14th Indium Phosphide and Related Materials Conference (Cat. No. 02CH37307) (IEEE: 2002); doi:10.1109/ICIPRM.2002.1014449
- 8. W. Shan et al., Journal of Applied Physics, 86, No. 4: 2349 (1999); https://doi.org/10.1063/1.371148
- R. J. Potter et al., physica status solidi (a), 187, No. 2: 623 (2001); https://doi.org/10.1002/1521-396X(200110)187:2<623::AID-PSSA623>3.0.CO;2-Q
- 10. S. Procz et al., Journal of Applied Physics, 103, No. 7: 073103 (2008); https://doi.org/10.1063/1.2895002
- Sajal Paul, J. B. Roy, and P. K. Basu, Journal of Applied Physics, 69, No. 2: 827 (1991); https://doi.org/10.1063/1.348919
- 12. Czesław Skierbiszewski, Semiconductor Science and Technology, 17, No. 8: 803 (2002); https://doi.org/10.1088/0268-1242/17/8/309
- 13. S. A. Lourenço et al., *Journal of Applied Physics*, **89**, No. 11: 6159 (2001); https://doi.org/10.1063/1.1367875
- 14. R. Kudrawiec et al., Acta Physica Polonica. Series A: General Physics, 106, No. 2: 249 (2004).
- T. H. Chen, Y. S. Huang, D. Y. Lin, and K. K. Tiong, *Journal of Applied Physics*, 96, No. 11: 6298 (2004); https://doi.org/10.1063/1.1805724
- 16. Katsuhiro Uesugi, Ikuo Suemune, Tatsuo Hasegawa, Tomoyuki Akutagawa, and Takayoshi Nakamura, *Applied Physics Letters*, **76**, No. 10: 1285 (2000); https://doi.org/10.1063/1.126010
- Z. Pan, L. H. Li, Y. W. Lin, B. Q. Sun, D. S. Jiang, and W. K. Ge, Applied Physics Letters, 78, No. 15: 2217 (2001); https://doi.org/10.1063/1.1362335
- Beşire Gönül, Koray Köksal, and Ebru Bakír, Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures, 31, No. 2: 148 (2006); https://doi.org/10.1016/j.physe.2005.11.007
- Marta Gladysiewicz, Robert Kudrawiec, and Marek S. Wartak, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 51, No. 5: 1 (2015); doi:10.1109/JQE.2015.2410340

PACS numbers: 68.35.Ct, 78.20.Ci, 81.16.Rf, 81.65.Cf, 81.65.Ps, 81.70.Fy

Оптимізація задачі визначення умов ефективного фотохемічного субнанополірування шерсткої поверхні кварцу при освітленні з боку кварцу

В. І. Канєвський¹, С. О. Колєнов², В. І. Григорук², Ю. В. Прокопенко³

¹Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова, 17, 03164 Київ, Україна ²Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 60, 01033 Київ, Україна ³Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», просп. Перемоги, 37, 03056 Київ, Україна

Розглянуто розв'язок електродинамічної задачі для визначення оптимальної конфіґурації еванесцентного поля, яке утворюється поблизу шерсткої поверхні кварцу при освітленні з боку кварцу, що забезпечує ефективне фотохемічне полірування цієї поверхні до субнанометрового рівня шерсткости. Встановлено, що для профілю поверхні кварцу, який має форму трикутніх виступів і западин, які періодично повторюються, оптимальні умови фотохемічного полірування досягаються, коли кут падіння світла дорівнює критичному, а висота виступів поверхні є незначною (до 20 нм). Також показано, за якими критеріями реґулярний профіль у вигляді виступів і западин трикутньої форми може бути використаний як еквівалентний за визначення оптимальних параметрів поля для випадкового профілю поверхні, що характеризується Ґауссовою кореляційною функцією.

The solution of the electrodynamic task for defining the optimal configuration of the evanescent field formed near the rough quartz surface, when lighting from the quartz side that provides effective photochemical polishing of this surface up to a subnanometer level of roughness, is considered. It is found that, for a quartz surface profile in the form of triangular protrusions and troughs, which are periodically repeated, optimal conditions for photochemical polishing are achieved when the angle of light incidence is critical and the height of the surface protrusions is small (up

25

to 20 nm). It is also shown what the criteria are, at which a regular profile in the form of triangular protrusions and troughs can be used as equivalent in defining the optimal field parameters for a random surface profile characterized by the Gaussian correlation function.

Ключові слова: поверхневий плазмонний резонанс, розсіяння пласких електромагнетних хвиль, векторне Гельмгольцове рівняння, фотохемічне полірування, еванесцентне поле, цілковите внутрішнє відбивання.

Key words: surface plasmon resonance, scattering of plane electromagnetic waves, vector Helmholtz equation, photochemical polishing, evanescent field, total internal reflection.

(Отримано 15 квітня 2021 р.)

1. ВСТУП

Важливою характеристикою багатьох оптичних елементів є ступінь неоднорідности (шерсткости) їхньої поверхні. Відомий ряд метод, застосування яких зменшує шерсткість поверхні, як то: (а) хеміко-механічні способи полірування [1], (б) вакуумне йоннопроменеве щавлення [2], (с) використання оптимального близького поля [3], що використовується для нанополірування, наприклад, кварцу. В загальному випадку така метода полягає у зануренні шерсткої поверхні кварцу в середовище, що містить молекулярний Хлор, та створенні над цією поверхнею еванесцентного поля, шляхом опромінення її світлом з певною потужністю. Як наслідок впливу ефекту вістря, еванесцентне поде поблизу поверхні буде неоднорідним через наявність на поверхні виступів, біля яких поле буде локалізуватися та мати підвищену напруженість порівняно з пласкими ділянками поверхні. В областях підвищеної напружености поля за правильного вибору довжини хвилі та потужности випромінення відбувається фотодисоціяція молекулярного Хлору з утворенням атомарного Хлору та його йонів, які, поляризуючись у зовнішньому полі, притягуються до виступів поверхні та взаємодіють із ними [4]. Це приводить до локального щавлення виступів поверхні кварцу, що зменшує її шерсткість. Зауважимо, що конфіґурація та потужність еванесцентного поля біля поверхні кварцу можуть істотно відрізнятися в залежності від напрямку поширення випромінення та параметрів середовища над поверхнею кварцу. Це, відповідно, буде впливати на ефективність процесу нанополірування. На жаль, в роботі [3] не звернено увагу на кут, під яким світло падає на поверхню кварцу, що може впливати на параметри еванесцентного поля біля поверхні кварцу і, відповідно, на якість процесу щавлення. Тому це питання потребує додаткового уточнення.

В даній роботі, як альтернатива розглянутій у [3] методі, пропонується інший підхід, який полягає у створенні еванесцентного поля над поверхнею кварцу за допомогою використання ефекту цілковитого внутрішнього відбивання. В цьому випадку освітлення шерсткої поверхні кварцу відбувається з боку кварцу, і процедура фотохемічного субнанополірування поверхні полягає в наступному. Платівку (підкладинку) з кварцу, що має нанометровий рівень шерсткости поверхні, розташовують на горизонтальній поверхні трикутньої призми також із кварцу (рис. 1). Далі, їх розміщують у вакуумній камері, заповненій молекулярним Хлором, хемічної активности якого недостатньо щоб вступити в реакцію з кварцом за кімнатної температури.

За умови опромінення бокової грані призми лазерний промінь проходить крізь призму, потрапляє в платівку та частково відбивається від її верхньої поверхні. У випадку, коли процес відбивання відбувається під кутом, більшим ніж кут цілковитого внутрішнього відбивання, над верхньою поверхнею платівки утворюється еванесцентне поле, яке спричинене як ефектом вістря, так і явищем цілковитого внутрішнього відбивання, що істотно відрізняє даний підхід від варіянту, розглянутого в [3]. Це поле, яке різко спадає при віддаленні від платівки, сприяє фотодисоціяції молекулярного Хлору, що знаходиться поблизу її поверхні. Як результат, в областях підвищеного еванесцентного поля, а саме, в областях виступів нанонеоднорідностей, виникають умови для утворення, зокрема, атомарного Хлору та його йонів. Вказані



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

продукти, поляризуючись у зовнішньому електромагнетному полі, притягуються до поверхні платівки, яка також поляризується під дією вказаного поля. Як показано в [3], під дією електромагнетного випромінення взаємодія атомарного Хлору з поверхнею платівки кварцу має більш активний характер в області виступів неоднорідностей, що приводить до локального щавлення кварцу і, як наслідок, зменшує шерсткість поверхні зразка.

Для того, щоб здійснити субнанополірування шерсткої поверхні кварцу, необхідно, щоб області підвищеної напружености еванесцентного поля, де можлива фотолисоціяція Хлору, локалізувалися, насамперед, над виступами поверхні. Тоді, вочевидь, інтенсивність процесу фотодисоціяції Хлору та, відповідно, субнанополірування шерсткої поверхні кварцу буде залежати від ступеня перевищення рівня напружености еванесцентного поля над пороговим значенням, за якого має місце фотодисоціяція, а отже, важливим параметром буде також контрастність електричного поля над виступами та западинами поверхні, за якої напруженість поля в області западин залишається нижче порогового значення і, відповідно, фотодисоціяція Хлору там не відбувається. Отже, для визначення умов, які забезпечують таку конфіґурацію електричного поля біля поверхні кварцу, виникає потреба провести електродинамічний розрахунок параметрів еванесцентного поля в близькій зоні нанонеоднорідностей поверхні кварцу, які, вочевидь, пов'язані з її параметрами шерсткости, а також з довжиною хвилі електромагнетного випромінення. З іншого боку, зробивши розрахунки поля на основі однієї реалізації профілю поверхні, яка описується випадковою функцією, неможливо одержати однозначні результати. Для одержання достовірних результатів з необхідною точністю потрібно виконати розрахунки для значної кількости таких реалізацій. Все це потребує значних обсягів розрахунків.

Таким чином, задачу субнанополірування шерсткої поверхні кварцу можна умовно розділити на декілька частин: (*a*) електродинамічний розрахунок параметрів еванесцентного поля в близькій зоні нанонеоднорідностей шерсткої поверхні кварцу; (*б*) квантово-хемічний розрахунок взаємодії продуктів фотодисоціяції молекулярного Хлору з поверхнею кремнезему, який враховує вплив зовнішнього електромагнетного поля, а також взаємодії атомарного Хлору та його йонів з поверхнею кремнезему; (*в*) опис результатів натурного експерименту близькопольового полірування поверхні кварцу.

У випадку (*a*), який розглянуто в даній роботі, постає декілька задач, актуальних для розв'язку: (*i*) вибір форми профілю роздільчої межі «кварц-вакуум» шляхом заміни випадкової функції профілю, що описується Ґауссовим кореляційним розподілом, періодичною функцією; (*ii*) розрахунок конфіґурації електричної складової електромагнетного випромінення вздовж вибраної роздільчої межі, що забезпечує необхідні умови для ефективного щавлення кварцу в областях виступів поверхні кварцу та відсутність такого щавлення в областях западин; (*iii*) визначення умов, за яких вибрана форма поверхні зразка у порівнянні з випадковою формою поверхні забезпечує однакові характеристики поля випромінення поблизу поверхні.

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

2. РОЗРАХУНОК ПАРАМЕТРІВ ЕВАНЕСЦЕНТНОГО ПОЛЯ В БЛИЗЬКІЙ ЗОНІ НАНОНЕОДНОРІДНОСТЕЙ ПОВЕРХНІ КВАРЦУ З ПРОФІЛЕМ У ВИГЛЯДІ ВИСТУПІВ І ЗАПАДИН ТРИКУТНЬОЇ ФОРМИ, ЯКІ ПЕРІОДИЧНО ПОВТОРЮЮТЬСЯ

На рисунку 2 показано двовимірну область для розрахунку параметрів еванесцентного поля у близькій зоні нанонеоднорідностей поверхні кварцу, в якій роздільча межа «кварц-вакуум» має профіль у вигляді виступів і западин трикутньої форми, які періодично повторюються. Таку форму профілю вибрано з наступних міркувань: (*i*) вважаємо, що в просторовому спектрі шерсткої поверхні кварцу відсутні наслідки особливостей попереднього оброблення (полірування) поверхні кварцу, тобто відсутнє домінування виступів або западин; (*ii*) трикутня форма виступів або запа-



Рис. 2. Двовимірна область для розрахунку параметрів еванесцентного поля в близькій зоні нанонеоднорідностей шерсткої поверхні кварцу. Області 1, 2, 3 та 4 є, відповідно, область верхнього поглинального шару, шар кварцу, вакуум, область нижнього поглинального шару.²

дин є однією з найпростіших форм моделювання шерсткої поверхні, енергетичний просторовий спектер якої може бути добре наближений до спектру випадкової шерсткої поверхні, що має Ґауссову кореляційну функцію; (*iii*) числове моделювання розподілу поля уздовж поверхні, що має форму реґулярної функції (порівняно з випадковою формою), є простішим і ефективнішим, оскільки не потребує багаторазових моделювань для одержання статистично усереднених результатів.

Як параметри шерсткости поверхні, на рис. 2 позначено висоту *h* і ширину *a* виступу; западина має аналогічні параметри. Віддаль *w* — ширина розрахункової комірки. **P**_{*in*}, θ_{in} — Пойнтинґів вектор падної хвилі та кут, під яким падає дана хвиля. Праворуч і ліворуч розрахункову комірку обмежуємо вертикальними лініями, вздовж яких виконуються періодичні крайові умови. Об'ємний кварц в області 2 має коефіцієнт заломлення *n*=1,5168. Втратами нехтуємо. Знизу та зверху розрахункової комірки (рис. 2) розташовуються абсолютно поглинальні шари [5, 6].

Заміна випадкового просторового сиґналу періодичним із імпульсами заданої ширини уможливлює для спрощення досліджень ввести параметер шпаруватости даного періодичного сиґналу Q = w / 2a. Для вказаного профілю шерсткої поверхні кварцу такі параметри, як висота h, ширина a та півперіод T = w / 2, можна безпосередньо пов'язати з середнім квадратичним відхилом висоти профілю δ за допомогою співвідношення

$$\delta = h \sqrt{\frac{a}{3T}} = \frac{h}{\sqrt{3Q}} \,. \tag{1}$$

В роботі [7] було показано, що є безпосередній зв'язок між енергетичним просторовим спектром шерсткої поверхні $|S(v)|^2$ та параметрами шерсткости цієї поверхні, а саме, середньоквадратичним відхилом поверхні б та довжиною кореляції шерсткої поверхні σ . Якщо випадкова функція форми поверхні має кореляційну функцію з Ґауссовим розподілом, то цей зв'язок в одновимірному випадку можна записати у вигляді

$$\left|S(\nu)\right|^{2} = \sqrt{\pi}\delta^{2}\sigma \exp(-\pi^{2}\sigma^{2}\nu^{2}), \qquad (2)$$

де v — просторова частота профілю шерсткої поверхні. Зауважимо, що довжина кореляції о шерсткої поверхні кварцу відповідає значенню арґументу кореляційної функції даної поверхні, за якого ця кореляційна функція зменшується в e разів. При цьому просторовий спектер енергії $|S(v)|^2$ сиґналу, що відповідає формі трикутників і западин, які періодично повторюються, буде мати вигляд, наближений до Гауссової форми просторового спектру

випадкової шерсткої поверхні, якщо: (*i*) їхні довжини кореляції σ збігаються; (*ii*) висота трикутників *h* збігається з середньоквадратичним відхилом δ випадкової шерсткої поверхні. В такому випадку, із правильним вибором параметра *Q* даного профілю, маємо наступне. Контрастність *K* еванесцентного поля, яка описує форму шерсткої поверхні у вигляді виступів і западин трикутньої форми, буде збігатися з контрастністю, яку одержано у випадку застосування випадкової форми шерсткої поверхні, просторовий спектер якої можна апроксимувати Ґауссовою функцією.

Розподіл напружености електричного поля Е в областях 2, 3 (рис. 2) розраховується на основі розв'язку однорідного векторного Гельмгольцового рівняння [8]:

$$\nabla \times \left(\boldsymbol{\mu}_r^{-1} \nabla \times \mathbf{E}_m\right) - k_0^2 \boldsymbol{\varepsilon}_r \mathbf{E}_m = \mathbf{0}, \qquad (3)$$

де ε_r , μ_r — тензори другого порядку відносної комплексної діелектричної та магнетної проникностей; k_0 — хвильове число у вільному просторі; \mathbf{E}_m — комплексні амплітуди векторів електричного поля монохроматичної хвилі. Вважаємо, що середовища, які охоплює розрахункова комірка, не мають магнетних властивостей ($\mu_r = 1$). Розв'язавши рівняння (3) можна також одержати просторовий розподіл комплексних амплітуд магнетного вектора монохроматичної хвилі в стаціонарному електромагнетному полі \mathbf{H}_m .

Для розв'язку рівняння (3) виберемо скінченно-елементний підхід, який складається з Гальоркінової методи та, власне, з методи скінченних елементів [9, 10]. Як векторні скінченні елементи використовувалися трикутники.

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

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

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

то Пойнтинґів вектор можемо представити як

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_{av} + \mathbf{P}_{var}, \ \mathbf{P}_{av} = \frac{1}{2} \operatorname{Re}\left(\mathbf{E}_{m} \times \mathbf{H}_{m}^{*}\right), \ \mathbf{P}_{var} = \frac{1}{2} \operatorname{Re}\left(\mathbf{E}_{m} \times \mathbf{H}_{m} e^{j2\phi(t)}\right), \ (4)$$

де $\varphi(t) = \omega t$ — фаза падної хвилі, ω — циклічна частота, t — час,

 \mathbf{E}_{m} , \mathbf{E}_{m}^{*} , \mathbf{H}_{m} , \mathbf{H}_{m}^{*} — комплексні амплітуди векторів **E**, **H** та їхніх комплексно-спряжених значень, \mathbf{P}_{av} — постійна складова Пойнтинґова вектора (активна потужність), \mathbf{P}_{var} — змінна складова Пойнтинґова вектора (реактивна потужність). Зауважимо, що співвідношення (4) уможливлюють однозначно описати хвильовий процес поширення енергії, яка розповсюджується в розрахунковій комірці.

Вважатимемо, що контрастність K еванесцентного поля між виступами та западинами уздовж роздільчої межі «кварцвакуум» (рис. 2) визначається виразом $K = |E_1 - E_2|/(E_1 + E_2)$, де E_1, E_2 — амплітуди еванесцентного поля в областях виступів і западин, розташування яких визначається по відношенню до середньої лінії згаданої межі.

3. АНАЛІЗА ОДЕРЖАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

Одним із способів перевірити правильність розрахунків числового моделю є розрахунок коефіцієнта відбиття R у випадку, коли, наприклад, між зразком з кварцу із пласкою поверхнею та вакуумом розмістити плівку золота товщиною d. Коефіцієнт відбиття для цього можна одержати зі співвідношення:

$$R = \left(\frac{E_{out}^{av}}{E_{in}^{av}}\right)^2,$$
(5)

де E_{in}^{av} , E_{out}^{av} — середні значення комплексних амплітуд векторів напруженостей електричного поля уздовж нижньої горизонталь-



Рис. 3. Залежність коефіцієнта відбиття R від кута падіння θ_{in} світлової хвилі з довжиною $\lambda = 500$ нм, коли товщина шару гладкої поверхні золота має значення d = 1 нм (крива 1), d = 30 нм (крива 2), d = 50 нм (крива 3).³

ної лінії верхнього поглинального шару розрахункової комірки у випадку падної та відбитої хвиль відповідно. Оптичні константи n, η (n — показник заломлення, дійсна частина; η — показник заломлення, уявна частина) для золота було взято з роботи [11], звідки випливає, що в діяпазоні довжин хвиль $\lambda \in 400-650$ нм дійсна частина діелектричної проникности $\varepsilon'(\lambda)$ має особливість: $\varepsilon'(\lambda) \leq 0$ ($\varepsilon'(\lambda) = n^2 - \eta^2$), тобто з розсіянням пласкої електромагнетної хвилі на зразку із золота (у вказаному діяпазоні довжин хвиль) є умови для виникнення плазмонного резонансу на його поверхні. В такому випадку, в залежності від товщини плівки золота та довжини падної хвилі, маємо різні залежності коефіцієнта відбиття R від кута падіння θ_{in} , яких зображено на рис. 3.

За фіксованої товщини плівки, з підлаштуванням кута падіння променя θ_{in} , є можливість задовольнити умовам збудження поверхневих плазмонів-поляритонів (ППП) на роздільчій межі «кварц-золото-вакуум» (привести у відносну відповідність танґенційні компоненти хвильових векторів фотона та плазмона на пласкій поверхні плівки золота). Мінімум коефіцієнта відбиття R за незмінних інших параметрів відповідає згаданим умовам збудження ППП і, як наслідок, частковому перетворенню енергії лазерного променя в ППП. Занадто тонка плівка золота сприяє пришвидшеному затуханню ППП (посилене зворотнє перевипромінювання); занадто товста плівка золота також сприяє пришвидшеному затуханню ППП (підвищене поглинання в товщі плівки). Нульове значення коефіцієнта відбиття *R* відповідає оптимальним умовам збудження ППП. Одержані результати повністю узгоджуються з результатами у роботах [12, 13]. Можна припустити, що даний ефект буде мати місце також і у випадку, коли замість пласкої поверхні кварцу використати шерстку поверхню, покриту тонкою плівкою золота, товщина якої не змінюється вздовж поверхні, причому даний факт буде мати місце, коли $\lambda >> \sigma$.

Розглянемо розподіл модуля напружености електричного поля уздовж роздільчої межі «кварц-вакуум», що має трикутній профіль з півперіодом T = 125 нм і висотою виступів поверхні кварцу h = 25 нм за різних значень кута падіння для довжини падної хвилі у вакуумі $\lambda = 500$ нм (рис. 4). Для цього виберемо параметер шпаруватости Q = 4, для якого довжина кореляції поверхні кварцової платівки складатиме $\sigma = 13,3$ нм. У випадку, коли $\theta_{in} = 42^{\circ}$, просторовий профіль (рис. 2) і розподіл поля (рис. 4, крива 3) в цілому будуть повторювати одне одного, а отже, фотодисоціяція молекул Хлору буде здійснюватися в області виступів шерсткої поверхні кварцу, і щавлення кварцу буде здійснюватися переважно в областях виступів, а не западин. Освітлення зразка під іншими кутами, як показує порівняння просторового



Рис. 4. Розподіл модуля напружености електричного поля уздовж роздільчої межі «кварц-вакуум» із профілем у вигляді виступів і западин трикутньої форми, які періодично повторюються, за різних значень кута падіння: $\theta_{in} = 0^{\circ}$ (крива 1), $\theta_{in} = 30^{\circ}$ (крива 2), $\theta_{in} = 42^{\circ}$ (крива 3), $\theta_{in} = 70^{\circ}$ (крива 4).⁴

профілю зразка з відповідними розподілами напружености електричного поля уздовж згаданої роздільчої межі на рис. 4, є неприйнятним з точки зору нанополірування шерсткої поверхні кварцу, оскільки максимуми та мінімуми поля вже не будуть збігатися з максимумами та мінімумами профілю.

Отже, оптимальна конфіґурація напружености електричного поля вздовж роздільчої межі «кварц-вакуум» для здійснення ефективного щавлення саме виступів поверхні кварцу формуватиметься, якщо кут падіння світла дорівнюватиме критичному куту: $\theta_{in} = \theta_{cr} = 42^{\circ}$.

На рисунку 5 показано двовимірний розподіл амплітуди модуля напружености електричної складової електромагнетного поля (сіре тло) та потоків Пойнтинґова вектора (стрілки) у близькій зоні роздільчої межі «кварц-вакуум» для кута падіння світла $\theta_{in} = \theta_{cr} = 42^{\circ}$, що яскраво ілюструє факт наявности максимуму напружености поля саме над виступом поверхні кварцу.

Знаючи кут падіння променя, під дією якого необхідно виконувати нанолокальне щавлення кварцу, потрібно з'ясувати, в якому діяпазоні параметра h доцільно виконувати нанополірування. Висота нерівностей поверхні має істотний вплив на формування еванесцентного поля.

На рисунку 6 показано розподіл напружености електричного поля уздовж роздільчої межі «кварц-вакуум» за різних значень виступів поверхні кварцу h, коли кут падіння пласкої хвилі $\theta_{in} = 42^{\circ}$, період повторення профілю поверхні T = 125 нм і шпаруватість Q = 4.



Рис. 5. Двовимірний розподіл амплітуди електричної складової електромагнетного поля (сіре тло) та потоків Пойнтинґова вектора (стрілки) у близькій зоні роздільчої межі «кварц-вакуум» для кута падіння світла $\theta_{in} = \theta_{cr} = 42^{\circ}.^{5}$



Рис. 6. Розподіл модуля напружености електричного поля уздовж роздільчої межі «кварц-вакуум» у вигляді виступів і западин трикутньої форми, які періодично повторюються, за різних значень висоти виступів поверхні кварцу: h = 3,5 нм (крива 1), h = 35 нм (крива 2), h = 105нм (крива 3).⁶

Згідно з рисунком 6, за різних значень параметра h положення максимумів і мінімумів модуля напружености електричного поля відносно профілю поверхні кварцу не змінюється, проте зазнає істотних змін форма функції, що описує зміну напружености поля за координатою. Так, із збільшенням висоти профілю напру-



Рис. 7. Контрастність K еванесцентного поля на роздільчій межі «кварц-вакуум» у вигляді виступів і западин трикутньої форми, які періодично повторюються, в залежності від висоти виступів h.⁷

женість електричного поля концентрується ближче до верхівки виступу та по краях западини. В той же час на дні западини зміна напружености поля уповільнюється. Це відповідно призводить до непропорційного щавлення виступів з висотою, а також областей навколо западин. В цьому випадку ефективність процесу щавлення буде понижуватися. Більш того, за доволі великих значень параметра h (див. криву 3 на рис. 6 для h = 105 нм) на дні западини замість мінімуму поля з'являється максимум, і це може призвести також і до можливости щавлення не тільки виступів, але і западин, що є неприйнятним.

Рисунок 7 уможливлює визначити діяпазон зміни висоти поверхні, за якого поле вздовж поверхні виступу буде розподілятися пропорційно висоті поверхні. Рисунок 7 показує, що в діяпазоні зміни висоти профілю поверхні приблизно до 20 нм контрастність поля має майже лінійну залежність від h. У випадку, коли контраст поля змінюється лінійно з висотою профілю поверхні, амплітуда поля у западинах і над виступами також буде лінійно залежати від висоти. В такому разі зміна напружености електричного поля вздовж профілю поверхні кварцу буде точно повторювати форму цього профілю. Лінійна зміна напружености електричного поля з висотою виступу поверхні уможливлює створити умови для ефективного щавлення усієї площі виступу, а не тільки його верхівки. Отже, для трикутнього профілю кварцу з точки зору формування оптимального поля над його поверхнею фотохемічне щавлення цієї поверхні матиме максимальну ефективність, якщо висота профілю поверхні не перевищує 20 нм.

На рисунку 8 зображено розподіли модуля активної складової Пойнтинґова вектора $P_{av} = |\mathbf{P}_{av}|$ та модуля Пойнтинґова вектора $P = |\mathbf{P}|$ уздовж роздільчої межі «кварц-вакуум», одержані для рі-



Рис. 8. Розподіли модуля активної складової P_{av} Пойнтинґова вектора (крива 1) та модуля Пойнтинґова вектора Р уздовж роздільчої межі «кварц-вакуум» для різних фаз падної хвилі: $\phi = 0$ (крива 2), $\phi = \pi/4$ (крива 3), $\phi = 3\pi/7$ (крива 4).⁸

зних фаз падної хвилі за довжини падної хвилі у вакуумі $\lambda = 500$ нм та кута падіння світла $\theta_{in} = 42^{\circ}$, коли півперіод повторення профілю поверхні T = 125 нм і шпаруватість Q = 4. Зауважимо, що розподіл активної складової Пойнтинґова вектора \mathbf{P}_{av} уздовж роздільчої межі «кварц-вакуум», подібно розподілу модуля вектора E, при освітленні зразка під критичним кутом повторює форму просторового профілю. З іншого боку, враховуючи той факт, що Пойнтинґів вектор P складається з векторної суми векторів \mathbf{P}_{av} та \mathbf{P}_{var} , тобто залежить від фази φ , можемо стверджувати, що зі зміною фази падної хвилі її максимальне значення (гребінь вектора P) «дрейфує» уздовж роздільчої межі «кварц-вакуум», створюючи оптимальні умови для субнанополірування даної поверхні.

Одержаний раніше факт можливости нанощавлення згаданої поверхні потребує уточнення, оскільки необхідно виконувати локальне щавлення саме виступів, а не западин. Рисунок 9 дає змогу показати, що вказане нанощавлення більш ефективне на ділянках виступів, аніж западин. Порівняємо розподіли модуля активної складової Пойнтинґова вектора та модуля Пойнтинґова вектора у перпендикулярному напрямку до роздільчої межі «кварц-вакуум» на ділянках виступу та западини, яких показано на рис. 9, для випадку довжини падної хвилі у вакуумі $\lambda = 500$ нм і кута падіння $\theta_{in} = 42^{\circ}$, коли півперіод повторення профілю поверхні T = 125 нм і шпаруватість Q = 4, а висота виступів h = 35 нм. Таким чином, можна зробити висновок: ефективність нанощавлення (з точки зору значень вектора **Р** на ділян-



Рис. 9. Розподіл модуля активної складової P_{av} Пойнтинґова вектора (крива 1) і модуля Пойнтинґова вектора Р у перпендикулярному напрямку до роздільчої межі «кварц-вакуум» в залежності від фази падної хвилі: $\varphi = 0$ (крива 2), $\varphi = \pi/4$ (крива 3), $\varphi = 3\pi/7$ (крива 4). Перпендикулярний напрямок проходить крізь виступ (*a*) і западину (б).⁹

ках виступів по відношенню до ділянок западин шерсткої поверхні кварцу) більш вагома на ділянці виступів, аніж западин, за умови, що кут падіння дорівнює критичному кутові.

Розглядаючи рисунки 8 і 9, можемо стверджувати, що за умови цілковитого внутрішнього відбивання перенесення енергії відбувається переважно уздовж горизонтальної координати (спостерігаємо біжучі хвилі), уздовж вертикальної координати практично відсутнє перенесення енергії (спостерігаємо стоячі хвилі), а відбита хвиля частково заходить у вакуум, затухаючи експоненційно з віддаленням від роздільчої межі.

З точки зору ефективности здійснення нанощавлення шерсткої поверхні кварцу важливою характеристикою є контрастність поля на згаданій поверхні, що визначається максимальним і мінімальним значеннями амплітуди поля в областях виступів і западин відповідно. На рисунку 10, а показано графік контрастности К еванесцентного поля на роздільчій межі «кварц-вакуум» в залежності від довжини кореляції о поверхні кварцової платівки за умови, коли кут падіння $\theta_{in} = 42^\circ$, висота трикутніх виступів h=1 нм і шпаруватість Q=4, для довжин падної хвилі $\lambda=400$ нм (крива 1), $\lambda = 500$ нм (крива 2) та $\lambda = 600$ нм (крива 3). Зауважимо, що зі збільшенням довжини кореляції контрастність падає, оскільки в цьому випадку поверхня кварцу стає більш пласкою, коливання контрастности практично відсутні. В цілому, криві 1-3 збігаються, тобто контрастність практично не залежить від довжини падної хвилі за умови, що середньоквадратичний відхил б є незначним. На рисунку 10, б показано графік контрастности K



Рис. 10. Контрастність *K* еванесцентного поля, що утворюється для кута падіння пласкої електромагнетної хвилі $\theta_{in} = 42^{\circ}$ на роздільчій межі «кварц-вакуум»: в залежності від довжини кореляції о поверхні кварцової платівки для довжин падної хвилі $\lambda = 400$ нм (крива 1), $\lambda = 500$ нм (крива 2) та $\lambda = 600$ нм (крива 3) (*a*); в залежності від довжини падної хвилі λ за умови, що кореляційна довжина поверхні кварцової платівки $\sigma = 8,1$ нм (крива 1), $\sigma = 13,5$ нм (крива 2) та $\sigma = 18,9$ нм (крива 3) (*б*).¹⁰

еванесцентного поля на роздільчій межі «кварц-вакуум» в залежності від довжини падної хвилі λ за умови, коли кут падіння $\theta_{in} = 42^{\circ}$, висота трикутніх виступів h = 1 нм і шпаруватість Q = 4, для довжин кореляції поверхні кварцової платівки $\sigma = 8,1$ нм (крива 1), $\sigma = 13,5$ нм (крива 2) та $\sigma = 18,9$ нм (крива 3). Криві 1-3 практично не залежать від довжини падної хвилі за умови, що висота виступів поверхні $h \in$ незначною. Це підтверджує висновок, одержаний при розгляді рис. 10, a: контрастність практично не залежить від довжини падної хвилі.

Наступним кроком є знаходження можливости заміни випадкового профілю поверхні кварцу [14] реґулярним профілем з трикутньою формою виступів і западин для визначення оптимальних параметрів еванесцентного поля, що забезпечать ефективне щавлення поверхні кварцу. Для цього потрібно, щоб обраний реґулярний профіль поверхні кварцу був еквівалентним випадковому профілю із заданими параметрами за певним критерієм. Одним з таких критеріїв може виступати контрастність еванесцентного поля. При цьому, як параметер трикутнього профілю поверхні, який уможливить узгодити контрастність еванесцентного поля для реґулярного та випадкового профілів, може бути вибраною шпаруватість Q. У відповідності з (1) параметер Q можна змінювати, змінюючи висоту виступу h при сталому значенні середньоквадратичного відхилу δ або змінюючи середньоквадратичний відхил δ при сталому значенні висоти виступу h.

На рисунку 11 зображено графік контрастности К еванесцент-



Рис. 11. Контрастність K еванесцентного поля на роздільчій межі «кварц-вакуум» у вигляді виступів і западин трикутньої форми, які періодично повторюються, в залежності від шпаруватости Q для випадків, коли сталим є середньоквадратичний відхил, що дорівнює $\delta = 1$ нм, (крива 1) або сталою є висота виступу (западини), що дорівнює h = 1 нм (крива 2).¹¹

ного поля на роздільчій межі «кварц-вакуум» у формі виступів і западин трикутньої форми, які періодично повторюються, в залежності від шпаруватости Q для довжини падної хвилі у вакуумі $\lambda = 500$ нм і кута падіння $\theta_{in} = 42^{\circ}$, для випадків, коли сталим є середньоквадратичний відхил висоти профілю $\delta = 1$ нм (крива 1) або сталою є висота виступу (западини) трикутньої форми h=1нм (крива 2). В першому випадку (крива 1) із зменшенням параметра Q буде зменшуватися висота виступів (западин) $h = \delta \sqrt{3Q}$, а також період повторення Т за незмінної ширини а виступів (западин). Із зменшенням висоти виступів поверхня стає пласкішою, а контрастність буде зменшуватися. У другому випадку (крива 2) із збільшенням параметра Q буде зменшуватися середньоквадратичний відхил $\delta = h / \sqrt{3Q}$, а також збільшуватися період повторення Т за незмінної ширини а виступів (западин). Таким чином, поверхня також буде ставати пласкішою, і, як наслідок, контрастність буде зменшуватися. Використання кривих на рис. 11 уможливлює підібрати параметри регулярного профілю з трикутньою формою виступів і западин так, щоб досягти збігу контрастности еванесцентного поля для випадку випадкового профілю поверхні з Гауссовим розподілом кореляційної функції.

На рисунку 12 показано графіки залежности контрастности K еванесцентного поля на роздільчій межі «кварц-вакуум» в залежності від довжини кореляції о поверхні кварцу за умови, що довжина падної хвилі у вакуумі $\lambda = 500$ нм, кут падіння якої $\theta_{in} = 42^{\circ}$. Крива 1 на цьому рисунку відповідає залежності, яку одержано шляхом усереднення контрастности за ансамблем реа-



Рис. 12. Контрастність K еванесцентного поля на роздільчій межі «кварц-вакуум» в залежності від довжини кореляції о поверхні кварцової платівки, профіль якої описується Ґауссовою просторовою кореляційною функцією (крива 1) і має форму трикутніх виступів і западин (крива 2), відповідно, з параметром Q = 4.¹²

лізацій випадкового профілю поверхні кварцової платівки, що описуються Ґауссовою кореляційною функцією з параметром $\delta = 1$ нм. Крива 2 відповідає залежності, яку одержано для випадку реґулярного профілю, що має форму трикутніх виступів і западин, висота яких h = 1 нм. Дані криві одержано для випадку, коли параметер Q = 4; вони показують збіг у межах 5%-похибки. Тобто надалі є можливість використовувати детерміновану періодичну функцію для опису роздільчої межі «кварц-вакуум» замість випадкової функції, але тільки у випадку, коли в якості інтеґрального параметра близького поля роздільчої межі «кварцвакуум» використовується контрастність K еванесцентного поля.

4. ВИСНОВКИ

Для розрахунку параметрів еванесцентного поля у близькій зоні нанонеоднорідностей шерсткої поверхні кварцу було використано модель з профілем у вигляді виступів і западин трикутньої форми, що періодично повторюються. Показано, що, коли кут падіння променя дорівнює критичному куту та коли середньоквадратичний відхил δ шерсткости є незначним ($\delta < 10$ нм): (*a*) профіль напружености електричного поля уздовж роздільчої межі «кварц-вакуум» повторює форму просторового профілю уздовж згаданої роздільчої межі; (*б*) в залежності від фази падної хвилі її гребінь змінює своє положення уздовж роздільчої межі; (*в*) величина даного гребня в області виступів має значно більші значення, ніж в області западин, створюючи оптимальні умови для субнанополірування даної поверхні; (*г*) відбита хвиля частково заходить в об'єм розчину, затухаючи по експоненті з віддаленням від роздільчої межі; (∂) зі збільшенням довжини кореляції шерсткої поверхні кварцу контрастність поля уздовж згаданої поверхні зменшується, причому вона практично не залежить від довжини падної хвилі.

В результаті аналізи поширення світлової хвилі, яка падає на поверхню кварцової платівки (з боку кварцу) у вигляді виступів і западин трикутньої форми, одержано зв'язок контрастности поля, що утворюється падною хвилею, з параметрами вказаної шерсткої поверхні. Це дає розуміння можливостей нанолокального щавлення шерсткої поверхні кварцу із заданою формою профілю.

Встановлено, що користуватися згаданим профілем для оптимізації умов полірування шерсткої поверхні кварцу замість профілю, який описується Гауссовою просторовою кореляційною функцією, можливо, коли, наприклад, контрастності даних поверхонь збігаються, а саме: (*i*) коли середньоквадратичний відхил профілю, що має Ґауссову просторову кореляційну функцію, вибирається як висота трикутників (западин) вибраного профілю; (іі) довжина кореляції випадкового профілю відповідає довжині кореляції вибраного профілю; (*iii*) при належному виборі шпаруватости вибраного профілю (в розглянутому випадку найліпше підходить параметер Q = 4). Розрахунки показують, що в такому випадку контрастності даних профілів збігаються. Це істотно скорочує обсяг розрахунків. Зауважимо, що в розглянутому випадку даний підхід має місце тільки у випадку, коли в якості інтеґрального параметра близького поля роздільчої межі «кварцвакуум» використовується контрастність К еванесцентного поля. В іншому випадку виникає необхідність повторити запропоновану процедуру для іншого обраного параметра.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

- 1. I. Ali, S. R. Roy, and G. Shinn, Solid State Technology, 37, No. 10: 63 (1994).
- L. F. Johnson and K. A. Ingersoll, *Appl. Opt.*, 22: 1165 (1983); https://doi.org/10.1364/AO.22.001165
- W. Nomura, T. Yatsui, and M. Ohtsu, Progress in Nano-Electro-Optics VII. Springer Series in Optical Sciences, 155: 113 (2010); https://doi.org/10.1007/978-3-642-03951-5_4
- 4. T. Yatsui et al., *phys. status solidi (a)*, **211**, No. 10: 2339 (2014); https://doi.org/10.1002/pssa.201431161
- 5. W. C. Chew and W. C. Weedon, *Microwave Opt. Tech. Lett.*, 7: 599 (1994); https://doi.org/10.1002/mop.4650071304
- Z. S. Sacks et al., *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 12, No. 43: 1460 (1995); https://doi.org/10.1109/8.477075
- 7. H. Raether, Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Grat-

ΟΠΤИΜΙЗΑЦІЯ УМОВ ΦΟΤΟΧΕΜΙЧΗΟΓΟ СУБНАНОПОЛІРУВАННЯ ПОВЕРХНІ 43

ings (Berlin: Springer: 1988); https://doi.org/10.1007/BFb0048317

- 8. M. Born and E. Wolf, Principles of Optics (New York: Pergamon: 1999).
- 9. J. Jin, The Finite Element Method in Electromagnetics (New York: Wiley: 2002).
- J. L. Volakis, A. Chatterjee, and L. C. Kempel, *Finite Element Method for Electromagnetics* (New York: Wiley-IEEE Press: 1998); https://doi.org/10.1109/9780470544655
- 11. P. W. Johnson and R. W. Christy, *Phys. Rev. B*, **6**, No. 12: 4370 (1972); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.6.4370
- 12. L. Novotny and B. Hecht, Osnovy Nanooptiki [Principles of Nano-Optics] (Moscow: Fizmatlit: 2011) (Russian translation).
- 13. M. Quinten, Optical Properties of Nanoparticle Systems: Mie and Beyond (Weinheim: Willey-VCH Verlag&Co. KGaA: 2011).
- V. I. Grygoruk, V. I. Kanevskii, and S. O. Kolienov, Metallofiz. Noveishie Tekhnol., 42, No. 1: 105 (2020) (in Ukrainian); doi:10.15407/mfint.42.01.0105

¹Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,

17, General Naumov Str.,

60, Volodymyrska Str.,

¹ Fig. 1. The general scheme of photochemical subnanopolishing of the rough surface of quartz, where \mathbf{k}_{ev} and \mathbf{E}_{ev} are the wave vector and the strength vector of the evanescent field, respectively, θ_{in} is the incident angle of laser radiation on the upper surface of the quartz substrate, θ_{er} is the critical angle.

² Fig. 2. 2D cell used to calculate evanescent field parameters in the near-field region of the nanoirregularities of the quartz rough surface. Regions 1, 2, 3 and 4 are the region of the upper absorbing layer, the quartz layer, the vacuum, the region of the lower absorbing layer, respectively.

³ Fig. 3. Dependences of the reflection coefficient on the incidence angle θ_{in} of the light wave with $\lambda = 500$ nm when the thicknesses of the gold film are d = 1 nm (curve 1), d = 20 nm (curve 2), d = 30 nm (curve 3), d = 50 nm (curve 4).

⁴ Fig. 4. The distribution of electric-field strength module along the 'quartz-vacuum' interface with a profile in the form of protrusions and troughs of a triangular shape, which are periodically repeated, for the different incidence angles: $\theta_{in} = 0^{\circ}$ (curve 1), $\theta_{in} = 30^{\circ}$ (curve

2), $\theta_{in} = 42^{\circ}$ (curve 3), $\theta_{in} = 70^{\circ}$ (curve 4).

⁵ Fig. 5. Two-dimensional distribution of the amplitude of the electric component of the electromagnetic field (grey background) and the Poynting vector flows (arrows) in the near zone of the 'quartz-vacuum' interface at a light-incidence angle $\theta_{in} = \theta_{cr} = 42^{\circ}$.

⁶ Fig. 6. The distribution of the electric-field strength module along the 'quartz-vacuum' interface with a profile in the form of protrusions and troughs of a triangular shape, which are periodically repeated, for the different values of the quartz-surface protrusions' height: h = 3.5 nm (curve 1); h = 35 nm (curve 2); h = 105 nm (curve 3).

⁷ Fig. 7. The contrast K of the evanescent field at the 'quartz-vacuum' interface with a profile in the form of protrusions and troughs of a triangular shape, which are periodically repeated, depending on the protrusions' height h. ⁸ Fig. 8. The distribution of the module of active component \mathbf{P}_{av} of the Poynting vector (curve

⁸ Fig. 8. The distribution of the module of active component \mathbf{P}_{av} of the Poynting vector (curve 1) and the module of Poynting vector \mathbf{P} along the 'quartz-vacuum' interface depending on the incident-wave phase $\varphi = 0$ (curve 2), $\varphi = \pi/4$ (curve 3) and $\varphi = 3\pi/7$ (curve 4).

UA-03164 Kyiv, Ukraine

²Taras Shevchenko National University of Kyiv,

UA-01033 Kyiv, Ukraine

³National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute', 37, Peremohy Prosp.,

UA-03056 Kyiv, Ukraine

¹⁰ Fig. 10. The contrast K of the evanescent field formed when the plane electromagnetic wave-incidence angle $\theta_{in} = 42^{\circ}$ at the 'quartz-vacuum' interface: depending on the length of

the surface correlation σ of the quartz plate (a) for the incident wavelengths $\lambda = 400$ nm (curve 1), $\lambda = 500$ nm (curve 2) and $\lambda = 600$ nm (curve 3); depending on the incident wavelength λ (6) for the correlation lengths of the quartz rough surface $\sigma = 8.1$ nm (curve 1), $\sigma = 13.5$ nm (curve 2) and $\sigma = 18.9$ nm (curve 3). ¹¹ Fig. 11. The contrast K of the evanescent field at the 'quartz-vacuum' interface in the

¹¹ Fig. 11. The contrast *K* of the evanescent field at the 'quartz-vacuum' interface in the form of triangular protrusions and troughs, which are periodically repeated, depending on the filling factor for cases when the standard deviation is constant and equal to $\delta = 1$ nm (curve 1) or the height of the protrusion (trough) is constant and equal to h = 1 nm (curve 2). ¹² Fig. 12. The contrast *K* of the evanescent field at the 'quartz-vacuum' interface, depending on the correlation length of the quartz plate surface with the profile, which is described by a Gaussian spatial correlation function (curve 1) and which has the shape of triangular protrusions and troughs (curve 2), respectively, with the parameter Q = 4.

⁹ Fig. 9. The distribution of the module of active component \mathbf{P}_{av} of the Poynting vector (curve 1) and the module of the Poynting vector \mathbf{P} in the perpendicular direction to the 'quartz-vacuum' interface depending on the incident-wave phase $\varphi = 0$ (curve 2), $\varphi = \pi/4$ (curve 3) and $\varphi = 3\pi/7$ (curve 4). The perpendicular direction passes through the protrusion (a) and through the trough (6).

PACS numbers: 02.70.-c, 05.70.Ln, 61.48.De, 62.23.Hj, 62.25.Mn, 81.05.Lg, 83.10.Tv

Comparison of Strength and Competitiveness of Different-Length Carbon Fibres Equipped with Self-Healing Mechanism

V. I. Teslenko and O. L. Kapitanchuk

Bogolyubov Institute for Theoretical Physics, N.A.S. of Ukraine, 14b, Metrolohichna Str., UA-01143 Kyiv, Ukraine

Based on a three-stage kinetic model for description of deformation of a one-dimensional chain under tension in a plastic range, being applied to the decay of defects in a single carbon fibre within the one-defect approximation, the dependence of failure probability on tensile stress is obtained. A comparison of strength and competitiveness for the two different-length carbon fibres equipped with self-healing mechanism is carried out. Concerning with a numerical simulation of the theoretical failure distributions by the use of the accessible experimental data, it is shown that, in comparison with the longer carbon fibre, the shorter carbon fibre is advantageous in strength since the stress-distribution curve for the latter is on the right side, and that for the former is on the left side. On the other hand, the former distribution looks like a bimodal one and appears to be noticeably flatter than the latter distribution, which seems to be unimodal. This means that the longer carbon fibre is more advantageous in competitiveness than the shorter carbon fibre. It is concluded that, compared to the latter, the former may tolerate the greater change in the fracture stresses near the inflection point of the sigmoid distribution curve by keeping a higher load carrying capacity in a plastic range.

Грунтуючись на тристадійному кінетичному моделю для опису деформації одновимірного ланцюга під напруженням у пластичній області, застосованому до загасання дефектів у поодинокому вуглецевому волокні в однодефектному наближенні, одержано залежність ймовірности руйнувань від розтягувального напруження. Проведено порівняння міцности та конкурентоспроможности для двох різної довжини вуглецевих волокон, устаткованих механізмом самозагоювання. Піклуючись про використання експериментальних даних для проведення чисельної симуляції теоретичних розподілів руйнувань, показано, що довше вуглецеве волокно переважає у міцності коротше волокно, бо крива розподілу напруження для останнього знаходиться праворуч від першого. З іншого боку, перший розподіл виглядає бімодальним і виявляється значно пологішим за останній, який виявляється унімодальним. Це означає, що довше вуглецеве волокно переважає коротше за конкурентоспроможністю. Зроблено висновок, що порівняно з останнім перше волокно у змозі витерплювати більшу зміну руйнувальних напружень, близьких до точки перегину кривої сигмоїдального розподілу, утримуючи вищу передану місткість навантаження в пластичній області.

Key words: self-healing systems, failure-prone states, defect decay, single carbon fibre, strength, competitiveness.

Ключові слова: самозагоювані системи, схильні до руйнування стани, загасання дефектів, поодиноке вуглецеве волокно, міцність, конкурентоспроможність.

(Received 12 April, 2021)

1. INTRODUCTION

Many material systems from designed glass-ceramic composites to advanced semiconductors are not perfect in structure but filled with defects of various types. These constantly occur within the systems in different numbers, which, when becoming too large, can be lowered below failure thresholds by using self-repairing and selfhealing mechanisms. Preventing the onset of defects in flawless systems does not make sense for comparison of their competitive advantage over one another. Instead, defect-containing fallible systems do compete in strength and competitiveness and, therefore, are in need in comparison with each other [1, 2].

In competing systems, the source of their competitive advantage in achieving maximum quality performance is of basic interest. If system quality is associated with performance measured by productivity, the main source of competitive advantage is controllability of the rate ordered to populating a safe functioning state of the product manufacturing system [3]. In this case, the less the share of source resource providing a change in population is, the more controllable and hence performable system is. But, if the system quality is associated with tolerability of the failure-prone functional states with respect to defects, reliability and maintainability attributes typical of dependable manufacturing systems come into play [4].

In this case, instead, the more the share of source resource providing a change in population is, the more tolerable and hence competitive system is. There are also other sources of system competitive advantage such as relative size of shared state space, preferential attachment, quality durability, *etc.* [5, 6]. However, cardinality of the state space of the system depends exponentially on the number of its states. In the first case, these states are the right (or

46

safe functioning) states, while in the second case, they are the defect (or failed) states. However, quantifying competitiveness of systems requires consideration of their one-particle states in the meanfield approximation, with making the number of states as small as possible in both cases [7]. This allows quantifying a quality performance of the system in comparison with other systems of the same cardinality, based on the information only about their interstate transition probabilities [8, 9].

As the competitive advantage of the system treated in its defect state space is associated with the share of resource to provide a tolerable change in population of defect state appeared as weakest in respect to failure, the system competitiveness can similarly be assigned to a slope of response curve of the maximum of population of weakest defect state to a change in log failure rate. Thus, the system with lower sensitivity of that maximum will be superior in competitiveness compared to the system with higher sensitivity [10]. To describe transition probabilities between the states and derive the master equation for evolution of populations in a defectstate framework, we may use a perturbative treatment for the disordered solid as a nonequilibrium system weakly coupled to an equilibrium environment [11].

In this framework, the defect states are associated with the atomic configurations of a disordered phase of a solid, between which some atoms or groups of atoms move by random jumps from site to site through the solid [12, 13]. The interaction needed for the defect movement is treated microscopically as an effective coupling induced by phonon exchange between a disordered solid and its environment in the second order of perturbation theory and with using the polaron transformation [14]. This allows us to describe the temporal behaviour of a disordered solid, if the probabilities of transitions between its defect states are properly defined, and a comparison of theoretical predictions on fallible behaviour with experimental data on destructive testing is made.

There are a number of testing methodologies dependent on the type of the test method and a kind of detected defect [15-17]. For example, most detecting and correcting tests are non-destructive, whereas all mechanical tests are destructive [18]. Especially, the latter are ordered to obtain the cumulative distribution of probability of failure of the tested material by associating its different samples with some *ad hoc* systems and then counting a number of their failures at the different stresses. Examples of *ad hoc* systems running without interruption during a single testing event are numerous, from industrial and engineering systems [19] to polymers [20] and ceramics [21], and other brittle materials [22]. Furthermore, in order to be ready for the test, these systems must be

equipped with self-healing ability applied in many areas such as civil engineering, aerospace, common computer networks and intelligent systems of systems [23–27]. However, despite ubiquity in applications, there is a lack of theoretical models providing a unified description of strength and competitiveness of those systems based on the particular-use cases.

In the present paper, we address the above challenge by using the three-stage kinetic framework for evolution of decaying defects in a single carbon fibre within the one-defect approximation. That framework is regarded as a mesoscopic model for an *ad hoc* self-healing system having a single failure-prone state such that, when affected by the defect, is failed with non-zero probability, thus, leading to irreversible damage of the system [10]. We describe this model in detail in Sec. 2. Further, in Sec. 3, a probability distribution of a system failure in the dependence on tensile stress is found. Then, in Sec. 4, experimental data accessible for the different-length carbon fibres are compared with obtained theoretical results, which, finally, are discussed and concluded.

2. MESOSCOPIC MODEL OF DEFECT EVOLUTION IN A SINGLE CARBON FIBRE

There exist three characteristic scales for description of evolution of defects in different systems. These are microscale, mesoscale and macroscale. At the microscale, the defects are related to the excited states of a nonequilibrium quantum system weakly coupled to an environment [14]. It is assumed, despite different types of defects may occur in a system in all possible occupation numbers, there is the mean-field approximation that replaces an actual surrounding of the defect by a locally averaged number of neighbouring defects such that a single defect of most significant type will influence only one set of measurements [10]. Consequently, the many-defect state is specified in terms of occupation numbers (defect state populations) associated with the small elementary cells in the system in the single-defect state space. Remarkably, the kinetic equation for the state populations, being the result of averaging of the Liouville-von Neumann evolution equation for the density matrix of the whole system 'a system + an environment + their weak interaction' over fast fluctuations in the energy levels of defect states, is reduced to a population balance equation. An example of derivation of this equation with its application to a three-stage absorbing Markov chain within the one-defect approximation has been given in [10].

At the macroscale, the defects are related to macroscopic particles such as atomic or molecular species, whose concentrations vary with time and behaviour obeys the generalized continuity equation. However, in the low-concentration limit and in the activated-state representation for single-defect structures, the equation of diffusion of defects can be reduced to the master equation for their thermally activated Arrhenius-type transitions between the failure-tolerant and the failure-prone defect states of the system [9, 11].

While microscale and macroscale defect descriptions are rather general, the mesoscale defect model presented in this section is more specific and gives a pictured description of the temporal behaviour of the material system in terms of its plastic-like distortions. Of course, that description is simplistic, but provides a simple dependence of the defect concentration on applied stress in the low-concentration limit.

Let us restrict ourselves to the mesoscale modelling of distortions in a single carbon fibre due to vacancy defects of plastic deformation appeared under tensile stress load. Consider a linear one-dimensional chain consisted of M identical units interacting through plasticdeformation fields characterized by the occurrence of extremely weak bonds between the nearest neighbours. At the thermodynamic equilibrium of chain loading, the change in the energy ΔG_{σ} of the tensile stress σ is compensated by the entropy $m_{\sigma}k_{B}T\ln C_{\sigma}$ of $m_{\sigma} = 1, 2, ..., M-1$ noninteracting defects randomly distributed among chain units with concentration $C_{\sigma} = m_{\sigma}(M-1)^{-1} \equiv (\bar{M}_{\sigma} - 1)^{-1}$, where $\bar{M}_{\sigma} = M[C_{\sigma}(M-1)+1]^{-1}$ is the reduced number of units per one defect, with k_{B} and T being the Boltzmann constant and absolute temperature, respectively. However, at clamping of the tensile stress, that equilibrium does not hold and should be changed for transformation to take place, as additional stages would be emerged in the chain temporal behaviour.

This is illustrated in Figs. 1, a-c (on the left side of Fig. 1) by relating the defects to: the sector-like cavities randomly formed under applied tensile stress σ between some chain units in starting state $|3\rangle$ (Fig. 1, a); the rectangular cavity signifying a single intermediate failure-prone state $|2\rangle$ (Fig. 1, b); and the inverted sector-like cavity designating a final irreversibly decaying self-healing state $|1\rangle$ (Fig. 1, c). Therefore, to describe the chain nonequilibrium dynamics in terms of kinetic equations for reversible and irreversible transitions between three nonstationary occupancy configurations, we must first define the defect state space $\{|3\rangle, |2\rangle, |1\rangle\}$ for these configurations, then determine the stress-independent intrinsic energy levels (or enthalpies) $E_{3,2,1}$ characteristic of them, with accounting for self-healing ad hoc properties of one-dimensional chain under modelling, and finally specify the rate constants u_{σ} , v, a, b, k for transitions between the defect states in a one-defect approximation for a chain with a single failure-prone state.

Note, in such a mesoscopic setting, the only parameter, which bears



Fig. 1. Schematic for different configurations of one-dimensional chain with defects (sector-like or rectangular vacancies) under tensile stress σ in plastic range. Left: (a), (b) and (c) are initial failure-tolerant, transient failure-prone and pre-ultimate self-healing configurations, respectively. Right: kinetic scheme of states $|3\rangle$, $|2\rangle$, $|1\rangle$ corresponding to configurations (a), (b), (c) with transition rate constants u_{σ} , v, a, b, k (shown by arrows).

the dependence on the applied macroscopic stress σ , is the defect concentration C_{σ} in state $|3\rangle$ directly related to the rate constant for transition of that state to state $|2\rangle$ as $u_{\sigma} = u_{\infty}C_{\sigma}$, with u_{∞} being a microscopic rate constant in the high-stress limit $\sigma \to \infty$ where the defect concentration in state $|3\rangle$ reaches unity: $C_{\infty} = 1$. On the other hand, the defect concentration is exponentially dependent on tensile stress, corresponding to the reduced failure function as

$$C_{\sigma} = C_0 + 1 - \exp[-(\sigma - \sigma_0) / \sigma_9], \qquad (1)$$

where C_0 and σ_0 are the shift and scale parameters chosen as some references. For instance, under plastic deformation, σ_0 is of the order of a few tens of MPa to be smaller than a representative yield strength, at which plastic deformation begins, and $C_0 > 0$ is the defect concentration at the stress $\sigma = \sigma_0$ that, in fact, does not start from the zero line but from a value of σ_0 . Therefore, low stresses $\sigma \approx \sigma_0$ give a linear relation between stress and concentration, $(\sigma - \sigma_0) / \sigma_0 = C_{\sigma} - C_0$, analogous to the Hook's law, while high stresses $\sigma \gg \sigma_0$ lead to the damage of the system [28]. Hence, to characterize tensile stress experiments, use approximate logarithmic relation we can an model $\sigma = \sigma_0 [1 - \ln(C_{\sigma} / C_0)]$ as a compromise between the two stress models, that is: a linear model $\sigma = \sigma_0 C_{\sigma}$ for relation of hydrostatic stress to concentration of atoms in a plate [29] with $C_0 = 0$ at low stresses, and a log-log model $\sigma = -\sigma_0 \ln \ln (C_{\sigma})^{-1}$ for relation of tensile stress to defect concentration derived from (1) in the large-concentration limit $1 \ge C_{\sigma} \gg C_0 > 0$ at high stresses $\sigma \gg \sigma_0$. The latter model associated with the link activation function [30] is widely used in various applications. For example, in neural networks and Markov chains, it indicates changes in the probabilities of states and the rates of transitions between states, which lead to the flattening of stress-strain plasticdeformation curves during strain hardening [31].

2. MASTER EQUATION AND CUMULATIVE DISTRIBUTION FUNCTION

The master equation for evolution of the nonnormalized state populations $P_{3,2,1}(t)$ is represented by the set of three kinetic equations as follows:

$$\begin{cases} \dot{P}_{3}(t) = vP_{2}(t) - u_{\sigma}P_{3}(t); \\ \dot{P}_{2}(t) = bP_{1}(t) - (v + a)P_{2}(t) + u_{\sigma}P_{3}(t); \\ \dot{P}_{1}(t) = -(b + k)P_{1}(t) + aP_{2}(t). \end{cases}$$
(2)

For the initial conditions,

$$P_3(0) = 1, P_2(0) = P_1(0) = 0,$$
 (3)

typical for tensile testing materials [17, 32], solution of (2) for the population $P_2(t)$ of a failure-prone state $|2\rangle$ in Fig. 1, b reads

$$P_{2}(t) = u_{\sigma} \sum_{l} \frac{b + k - \lambda_{l}}{\prod_{l' \neq l} (\lambda_{l} - \lambda_{l'})} \exp(-\lambda_{l} t) .$$
(4)

Here, the exponents $\lambda_{l,l'=1,2,3}$ are system eigenvalues, which correspond to the nonnegative Debye relaxation rates obeying the characteristic equation [10]:

$$\lambda^{3} - \lambda^{2}(u_{\sigma} + v + a + b + k) + \lambda[(u_{\sigma} + v)(b + k) + a(u_{\sigma} + k)] - u_{\sigma}ak = 0.$$
 (5)

Thus, the temporal behaviour of $P_2(t)$ (4) represents an exponential rise and decay composed of three relaxation modes. Every mode adds the particular contribution differing in its eigenvalue, amplitude and sign. In general, the time dependence of (4) shows an increase, peak and decline without oscillations. So, we can determine for $P_2(t)$ the maximum

$$\overline{P}_2 = P_2(t_2^{peak}) \tag{6}$$

found at the peak time $t = t_2^{peak}$ as a nontrivial solution of the transcendent equation

$$\dot{P}_{2}(t) = 0,$$
 (7)

and, then, associate such a maximum with the failure distribution of one-dimensional self-healing chain in the worst case.

Consequently, given the proportionality of the failure rate constant to the defect concentration, $u_{\sigma} = u_{\infty}C_{\sigma}$, and a simplified relation between log of the latter and the reduced applied stress in the form $\sigma / \sigma_0 = 1 - \ln(C_{\sigma} / C_0)$ obtained in the previous section, we can calculate from (4)–(7) the stress-dependence of cumulative distribution function

$$\overline{P}_2^{[\sigma]} = \overline{P}_2[\ln(u_{\sigma} / u_0)] \tag{8}$$

in its functional dependence on the reduced logarithmic failure-rate constant, which depends on the stress as

$$\ln(u_{\sigma} / u_{0}) \equiv \ln(u_{\sigma} / u_{0.5}) - \ln(u_{0} / u_{0.5}) = -(\sigma - \sigma_{0}) / \sigma_{0};$$

$$u_{0} \equiv u_{\sigma_{0}} \ll u_{\infty} \equiv u_{\sigma \to \infty}; \ \sigma \ge \sigma_{0}.$$
(9)

So, we can compare either the cumulative distribution function (8) or the correspondingly scaled and shifted failure-distribution function,

$$P_2^{[\sigma]} = P_2[\log(u_{\sigma} / u_{0.5})], \qquad (10)$$

with the experimental data on tensile-stress testing of a single carbon material, where $u_{0.5}$ is an auxiliary rate constant, which depends on the material (for instance, its length) meaning a half point of failure-rate constant on sigmoid distribution curve (10). Fortunately, the quantity $\ln(u_0 / u_{0.5})$ in (9) does not depend on the sort of the material and may be accounted as the shift along the abscissa axis with a constant parameter $2.303\sigma_0$, where 2.303 is the logarithmic conversion factor from log to ln. On the contrary, the value of $u_{0.5}$ depends on the material and must be taken into account as an adjusted parameter for purposes of comparison with experiment from the very beginning.

3. COMPARISON OF EXPERIMENTAL DATA TO OBTAINED THEORETICAL RESULTS WITH DISCUSSION AND CONCLUSIONS

In the previous sections, we propose a three-stage kinetic model for defect dynamics under the tensile stress in plastic range of onedimensional self-healing chain (see Fig. 1). To compare the obtained theoretical cumulative distribution (8) with the existing experimental data on the failure probability, we let the chain to be allowed to adopt only a single stress test by presenting itself as a brittle material with no significant plastic deformation before damage. At the same time, the chain is regarded as self-healing. Therefore, it is not necessarily failed even when applied stress achieves a particular threshold, but, according to self-healing ability, can tolerate any finite stress without failure with nonzero probability. Just such behaviour is seen in the composite material case, for example, a ductile matrix reinforced by a brittle carbon fibre. Remarkably, the latter is fabricated in various length scales and diameters, ranging from macroscale (as-received woven fabrics) to mesoscale (fibre tow diameter) to microscale (a single fibre diameter) and nanoscale (nanofibre diameter) [32, 33]. Moreover, the carbon fibre is generally characterized by the self-organizing capability of the aromatic carbon to orient graphite crystallites, either spontaneously or by heat treatment, along the fibre axis in the relaxed state [34]. Such a fibre is subjected to the number of intrinsic defects associated, for example, with dislocations, disordered interfibrillar carbon, misoriented crystallites and other fracture-initiating flaws of unknown kind [35]. Hence, it is natural to regard that to be the strong, perfectly elastic material at the low stress in elastic range, but only an occasionally (with a nonzero probability) brittle material at the higher stress in plastic range, a single carbon fibre must be equipped with its own self-healing mechanism manifested itself as, for instance, an irreversible decay stage in the multistage defect dynamics model (cf. Fig. 1).

Thus, leaving aside the problem on how defect can emerge in a single carbon fibre within the one-defect approximation and using a formal three-stage kinetic model for defect decay given in Fig. 1, we conclude this paper with results of comparing cumulative failure distribution (8) of that model with experimental data obtained in [36] from loaddeflection curves for the two different-length carbon fibres. As seen in Fig. 2 displayed for long and short carbon fibres, respectively, the associated distribution plots appear to be essentially bimodal. Inspection of a sigmoid distribution fit to the corresponding data points in Fig. 2 and Table 1 is summarized in the following conclusions.

First, the use of *ad hoc* adjustable parameters for the rate constants $u_{0.5}$, v, a, b, k provides a good agreement between the theory and the experiment with a concern on revealing bimodal character of sigmoid cumulative distributions not falling into a family of the Weibull distributions [10]. This indicates the utility of a three-stage model in Fig. 1 to explain bimodality of failure distributions of carbon fibres by virtue of self-healing mechanism favouring the defect decay in plastic range.

Second, for longer and shorter carbon fibres, the corresponding parameters v, a, b, k are more close to each other than a parameter $u_{0.5}$,



Fig. 2. Theoretical cumulative probability distributions of failures (curves (8) with parameters shown in insets) in comparison with experimental data (adapted from [37]) for longer (right) and shorter (left) single carbon fibres.

which is, accordingly, very distinct (see Table). This can be well understandable by revealing the fact that shorter carbon chain is generally stronger with higher strength than longer chain lower in strength.

Third, the sigmoid failure distribution for longer carbon fibre (left curve in Fig. 2) is flatter than that of shorter fibre (right curve in Fig. 2). This means that, for the longer (*L*) and the shorter (*S*) carbon fibres, the former tolerates greater change ratios of corresponding failure rate constants $u_{0.9}^{(L,S)}$ and $u_{0.1}^{(L,S)}$ at, say, 0.9 and 0.1 of sigmoid curve, respectively, by keeping the higher load carrying capacity given by the change in log failure rates as $\theta_{0.9-0.1}^{(L,S)} = \log[u_{0.9}^{(L,S)} / u_{0.1}^{(L,S)}]$ than the latter. From Table, we see that $\theta_{0.9-0.1}^{(L)} \cong 3.32$ and $\theta_{0.9-0.1}^{(S)} \cong 2.85$. In another words, the load carrying capacity for a longer fibre is indeed greater than that for a shorter one (cf. [37]).

Finally, in summary, we show that, in comparison to shorter carbon fibres at dynamically varying stress loadings, longer ones are more advantageous in competitiveness, though, during static stress loading, are less advantageous in strength. Interestingly, the analogous 'maximizing-competitive-advantage-while-minimizing-strength-to-failure' framework is characteristic of the high-energy systems such as missile windows [38] and explosives [39]. The final choice to select a

	<i>u</i> _{0.1}	$u_{0.5}$	<i>u</i> _{0.9}	$\theta_{0.9-0.1}$
Longer fibre	0.0585	6.764	123.17	3.323
Shorter fibre	0.0432	0.513	30.74	2.852
COMPARISON OF STRENGTH AND COMPETITIVENESS OF CARBON FIBRES 55

measure for the competitive advantage of carbon fibres can be made based on also the other requirements such as manufacturing cost and dynamic environment behaviour.

CONFLICTS OF INTEREST

Authors declare that there are no conflicts of interest between them.

ACKNOWLEDGMENTS

The present work was partially supported by the National Academy of Sciences of Ukraine (project No. 0121U109816).

REFERENCES

- 1. C. Perrow, Normal Accidents: Living with High-Risk Technologies (Princeton: Princeton University Press: 1999).
- 2. B. Rinner, *Telematik*, 2: 6 (2002); ftp://www.iti.tugraz.ac.at/pub/publications/rinner02b.pdf
- 3. M. Ferney, *Production Planning & Control*, 1: 7 (2000); https://doi.org/10.1080/095372800232441
- 4. S. Y. Nof, G. Morel, L. Monostory, A. Molina, and F. Filip, *Annu. Rev. Control*, **30**: 55 (2006); https://doi.org/10.1016/j.arcontrol.2006.01.005
- B. Jiang, L. Sun, D. R. Figueiredo, B. Ribeiro, and D. Towsley, J. Stat. Phys. Theor. Exp., 2015: 1 (2015); http://dx.doi.org/10.1088/1742-5468/2015/11/P11022
- 6. C. Mutua, Int. J. Adv. Res. Manag. Soc. Sci., 8: 23 (2019); http://garph.co.uk/IJARMSS/May2019/G-2538.pdf
- 7. A. L. Kuzemsky, Statistical Mechanics and the Physics of Many-Particle Model Systems (Singapore: World Scientific: 2017).
- 8. A. N. Gorban, *Entropy*, **16**: 2408 (2014); https://doi.org/10.3390/e16052408
- 9. V. I. Teslenko and O. L. Kapitanchuk, *Mod. Phys. Lett. B*, **32**: 1850022 (2018); https://doi.org/10.1142/S0217984918500227
- 10. O. L. Kapitanchuk and V. I. Teslenko, *Mol. Cryst. Liqu. Cryst.*, **670**: 119 (2018); https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542072
- 11. O. L. Kapitanchuk, O. M. Marchenko, and V. I. Teslenko, *Chem. Phys.*, **472**: 249 (2016); https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2016.03.007
- 12. P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, **109**: 1492 (1958); https://doi.org/10.1103/PhysRev.109.1492
- 13. V. Lubchenko and P. G. Wolynes, *Adv. Chem. Phys.*, **136**: 95 (2007); https://doi.org/10.1002/9780470175422
- 14. K. Kassner and R. Silbey, J. Phys. Condens. Matter, 1: 4599 (1989); https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/28/009
- 15. D. E. Bray, *Nondestructive Testing Techniques* (New York: John Wiley & Sons: 1992).
- 16. L. Cartz, Nondestructive Testing (Materials Park: ASM International: 1995).

- 17. R. C. Hibbeler, *Mechanics of Materials* (Upper Saddle River: Pearson Prentice Hall: 2014).
- G. Vertesy, A. Gasparics, I. Szenthe, F. Gillemot, and I. Uytdenhouwen, *Materials*, 12: 963 (2019); https://doi.org/10.3390/ma12060963
- 19. T. L. Anderson, *Fracture Mechanics—Fundamentals and Application* (Boca Raton: CRC Taylor & Francis: 2005).
- 20. *Polymer Testing* (Eds. W. Grellmann and S. Seidler) (Munich: Carl Hanser Verlag: 2013).
- 21. J. B. Watchman, W. R. Cannon, and M. J. Matthewson, *Mechanical Properties* of Ceramics (Hoboken: John Wiley & Sons: 2009).
- 22. R. Morrell, *Fractography of Brittle Materials* (Teddington: National Physical Laboratory: 1999).
- 23. S. van der Zwaag, Self-Healing Materials: An Alternative Approach to 20 Centuries of Material Science (Ed. S. van der Zwaag) (Dordrecht: Springer: 2007), p. 1.
- 24. R. Mikkilineni, *Designing a New Class of Distributed Systems* (Dordrecht: Springer: 2011).
- 25. A. L. Yarin, M. W. Lee, S. An, and S. S. Yoon, *Self-Healing Nanotextured Vas*cular Engineering Materials (Cham: Springer Nature Switzerland AG: 2019).
- 26. Progress in System Engineering. Advances in Intelligent Systems and Computing (Eds. H. Selvaraj, D. Zydek, and G. Chmaj) (Cham: Springer International Publishing Switzerland: 2015).
- 27. S. G. Russell and P. Norvig, *Artificial Intelligence: A Modern Approach* (Edinburg: Pearson Education Limited: 2016).
- 28. K. S. Cheong, E. P. Busso, and A. Arsenlis, *Int. J. Plasticity*, **21**: 1797 (2005); https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2004.11.001
- 29. F. Yang, *Mater. Sci. Eng. A*, **409**: 153 (2005); https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.05.117
- G. S. S. Gomes, N. B. Ludermir, and L. M. M. R. Lima, Neural Comp. Appl., 20: 417 (2011); https://doi.org/10.1007/s00521-010-0407-3
- 31. P. Peczak and M. J. Luton, *Phil. Mag. B*, **68**: 115 (1993); https://doi.org/10.1080/13642819308215285
- H. Chang, J. Luo, P. V. Gulgunje, and S. Kumar, Annu. Rev. Mater. Res., 47: 331 (2017); https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-120116-114326
- 33. M. Zou, W. Zhao et al., *Adv. Mater.*, **2018**: 1704419 (2018); https://doi.org/10.1002/adma.201704419
- 34. J. G. Lavin, *High-Performance Fibers* (Ed. J. W. S. Hearle) (Cambridge: Woodhead Publishing Ltd.: 2001), p. 156.
- 35. I. L. Kalnin, *Fracture of Composite Materials* (Eds. G. S. Sih and V. P. Tamuzs) (The Hague: Martinus Nijhoff Publishers: 1982), p. 465.
- D. M. Bennett, Characterizing The Fiber-Matrix Interphase Via Single Fiber Composite Tests (Thesis of Disser. for Ph. D.) (Gainesville: University of Florida Press: 2007); http://etd.fcla.edu/UF/UFE0010097/bennett_d.pdf
- 37. Y.-T. Cho, T. Tohgo, and H. Ishii, *JSME Int. J. A*, **40**: 234 (1997); https://doi.org/10.1299/jsmea.40.234
- 38. C. A. Klein, Opt. Eng., 37: 2826 (1998); https://doi.org/10.1117/1.601820
- P. Politzer, J. S. Murray, J. M. Seminario, P. Lane, M. E. Grice, and M. C. Concha, J. Mol. Struct. (Theochem), 273: 1 (2001); https://doi.org/10.1016/S0166-1280(01)00533-4

PACS numbers: 07.79.Lh, 42.50.Wk, 47.61.Fg, 61.43.Fs, 61.82.Rx, 73.50.-h, 78.66.-w

Формування періодичних наноструктур і механізм утворення геометричного рельєфу на поверхні шарів аморфних молекулярних напівпровідників

М. Ю. Барабаш^{1,2,5}, О. І. Ховавко², Є. М. Бобошко¹, Д. О. Гринько¹, М. А. Заболотний³, А. А. Колесніченко¹, Д. С. Леонов¹, Р. В. Литвин^{1,4}, С. О. Руденький⁵, А. Ю. Сезоненко¹

¹Технічний центр НАН України, вул. Покровська, 13, 04070 Київ, Україна ²Інститут газу НАН України, вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна ³Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64, 01033 Київ. Україна ⁴Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, вул. Кржижановського, 3, 03142 Київ, Україна 5Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», просп. Перемоги, 37, 03056 Київ, Україна

Розглянуто самоорганізацію острівцевого осаду на поверхні плівки на основі аморфних молекулярних напівпровідників (АМН) з потенціяльним рельєфом порядку 10^8 В/м, що приводить до формування топології, яка збігається із топологією експонувального світлового поля. Ефект реалізовано у темплатній методі виготовлення двовимірних діелектричних і метал-діелектричних структур. Проаналізовано формування геометричного рельєфу темплату на термопластичній підкладинці. Описано деформування вільної поверхні нагрітого до в'язкоплинного стану шару темплату під дією танґенційних сил, встановлено топологічні особливості траєкторії руху частинок деформованого середовища. Показано, що у багатьох системах рельєфного запису рельєф поля сил, яких прикладено до деформованого шару, трансформується у геометричний рельєф його поверхні. Цей процес може відбуватися як при постійній температурі, так і при зміні її за деяким законом. При теоре-

тичному дослідженні ізотермічного процесу аналіза може бути проведеною аналітичними методами, а у випадку експериментального вивчення його — полегшується визначенням впливу параметрів деформованого шару на величину геометричного рельєфу поверхні.

The self-organization of island sediment on the film surface based on amorphous molecular semiconductors (AMS) with a potential relief of about 10^8 V/m, which leads to the formation of a topology that coincides with the topology of the exposing light field, is considered. The effect is realized in the template method of fabrication of two-dimensional dielectric and metal-dielectric structures. The formation of the geometric relief of the template on a thermoplastic substrate is analysed. The deformation of free surface of the layer of the template heated to viscous-flow state under the action of tangential forces is described; the topological features of the trajectory of the deformed-medium particles are established. As shown, in many relief recording systems, the relief of force field, which is applied to the deformed layer, is transformed into the geometric relief of its surface. This process can occur at a constant temperature as well as at a temperature varying according to some law. In the theoretical study of the isothermal process, the analysis can be performed by analytical methods, and, in the case of experimental study, it is facilitated by determining the influence on the magnitude of the geometric relief of the deformed-layer surface parameters.

Ключові слова: самоорганізація, періодична структура, геометричний рельєф, метал-діелектричні структури, темплат, рельєфний запис, температура склування, в'язкість.

Key words: self-organization, periodic structure, geometric relief, metaldielectric structures, template, relief record, glass-transition temperature, viscosity.

(Отримано 20 січня 2022 р.; після доопрацювання — 10 лютого 2022 р.)

1. ВСТУП

Сильні просторово-неоднорідні електричні поля поблизу поверхні темплату можуть бути сформовані електрофотографічною методою [1]. Програмування топології поля можна здійснювати інтенсивністю світлового поля. В електростатичних темплатах джерелом неоднорідного електричного поля може бути рельєф поверхні (за однорідної поверхневої густини заряду), модульована поверхнева густина заряду або модульований об'ємний заряд. Останній тип темплату є електретним. Такі темплати довше зберігають свої властивості та можуть використовуватися багаторазово. Отже, тонкі плівки фотопровідних матеріялів можна розглядати як середовище, а електрофотографічний процес — як інструмент для формування темплатів. Рельєфна та польова топології поверхні темплату формуються в електрофотографічному процесі за допомогою експозиції світловим полем [1–3]. Розмір темплату становить кілька квадратних сантиметрів. Характерна просторова протяжність сформованих таким чином структур лежить у субмікронному діяпазоні. Напруженість електричного поля на поверхні темплату — порядку 120 МВ/м. Локальні поля поверхні плівки компенсуються шляхом нанесення органічних молекулярних сполук, наночастинок, композитів органіка-неорганіка та біологічних об'єктів [4]. Топологічний мотив темплату викликає просторову організацію нанооб'єктів на його поверхні, яка контролюється сучасними оптичними методами [5, 6].

Наноструктуровані поверхневі шари, організовані за допомогою темплатів, є двовимірними періодичними структурами у вигляді острівцевих структур з металів, напівпровідників, нанокластерів різноманітної природи на діелектричній поверхні із періодичним рельєфом. Симетрія та період структур задаються топологією оптичного поля, яким експонують темплат [1, 7]. Двовимірне оптичне поле може ефективно формуватися голографічними методами, переноситися на структуру темплату електрофотографічними методами [1, 7–11] та формувати топологію наноструктур.

У багатьох системах запису інформації рельєф поля сил, яких прикладено до деформованого шару, трансформується у геометричний рельєф його поверхні. Цей процес може відбуватися як за постійної температури, так і зі зміною її за деяким законом. У теоретичному дослідженні ізотермічного процесу аналіза може бути проведеною аналітичними методами, а у випадку експериментального вивчення його — полегшується визначенням впливу параметрів деформованого шару на величину геометричного рельєфу поверхні [12, 13].

Мета даної роботи — формування просторово періодичних структур і визначення механізмів утворення геометричного рельєфу на поверхні шарів на основі шляхетних металів та аморфних молекулярних напівпровідників.

2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Розглянемо методики виготовлення та використання темплатів в електрофотографічному процесі на основі фоточутливих нанокомпозиційних органічних молекулярних матеріялів [14, 15].

Карбазолвмісні органічні молекулярні нанокомпозити є ефективними фотопровідниками в електричних полях у 30–100 MB/м, тоді як із пониженням напружености електричного поля їхні фото- й електропровідність зменшуються експоненційно [1], і матеріяли набувають діелектричних властивостей. В нашому експерименті висока фотопровідність тонкоплівкового матеріялу потрібна для формування просторового розподілу фотоструму у відповідності з інтенсивністю експонувального світлового поля, яке задає топологію та розміри темплату. Разом із цим важливим параметром є й час діелектричної релаксації захопленого в пастки заряду. Він визначає максимальний термін між формуванням електретного стану плівки й осадженням функціоналізувальних сполук на поверхню темплату.

Фотопровідний шар одержували спільною конденсацією на підкладинці у вакуумі молекулярних пучків CdSe та 2, 4, 7тринітрофлюоренону, одержаних випаровуванням із Кнудсенових комірок, і продуктів випаровування мономеру N-вінілкарбазолу, додатково збуджених електронним променем енергією у 400 еВ струмом у 0,7 мA/см², наведених у працях [11, 16, 17]. У якості підкладинок використовували скло із шаром електропровідного оксиду Стануму з електричним опором у 20 Ом/кв. Склад нанокомпозитів оцінювали методою кварцового резонатора шляхом порівняння зміни резонансної частоти датчиків, розміщених у молекулярних пучках трьох компонентів. Було одержано композит з наступним складом: 1.5% (mac.) CdSe i 0.3% (mac.) 2, 4, 7тринітрофлюоренону. Одержаний фотопровідник мав область спектральної чутливости у 300-850 нм; голографічна чутливість за дифракційної ефективности в 1% складала 100 м²/Дж; стрічка просторових частот 300-1000 лін/мм — за товщини плівки у 820 нм.

Формування локалізованого заряду в плівці нанокомпозиту здійснювали електрофотографічною методою [1, 8, 9] із експозицією зразка голограмою за трипроменевою схемою. Реєстрація голограм на плівці нанокомпозиту включає три основні стадії. Зразок із плівкою нанокомпозиту розміщували поблизу аноди коронувального пристрою в повітряній атмосфері. В результаті осадження йонів на поверхні плівки в темряві формували однорідно розподілений позитивний поверхневий заряд. Потенціял поверхні плівки при цьому становив 120 В. Розподіл інтенсивности у експонувальному світловому полі формує топологію темплату. Формування найпростішого світлового поля у вигляді двовимірної ґратниці здійснюють за допомогою двох інтерферувальних лазерних променів. Кут між променями визначає фазовий зсув і, отже, просторову частоту ґратниці. Змінюючи кількість лазерних променів, їхнє взаємне розташування у просторі та додатково модулюючи амплітудними або фазовими транспарантами, можна створити світлове поле певного класу симетрії із наперед заданим розподілом інтенсивности. В наших експериментах для експозиції темплату використовували три лазерних промені, спрямовані на підкладинку вздовж бічної поверхні правильного конуса із кутом при вершині у 25°.

За експозиції світлом плівки нанокомпозиту в електричному полі плаского конденсатора, утвореного електропровідною підкладинкою та поверхневим зарядом, відбувається фотоґенерація носіїв струму та виникає фотопровідність [8]. Густина струму фотопровідности виявляється модульованою інтенсивністю світлового поля, яким експонують поверхню плівки. В результаті протікання фотострумів відповідно зменшується потенціял поверхні плівки. Після завершення експозиції на поверхні формується неоднорідний розподіл поверхневого заряду. Густину поверхневого заряду промодульовано експонувальним світловим полем. Модульоване у просторі поле поверхневих зарядів здатне деформувати поверхню плівки за її розм'якшення.

Час формування рельсфу поверхні складав кілька секунд. Відтворюваність характеристик забезпечувалась автоматизацією процесу реєстрації голограми за допомогою керувального модуля [18]. При протіканні фотострумів через плівку може відбуватися також захоплення носіїв заряду на глибокі пастки та формування об'ємного локалізованого заряду, промодульованого експонувальним світловим полем. Ймовірність захоплення носія визначається густиною й енергетичними характеристиками глибоких пасток, які в наших експериментах формувалися, певно, за осадження нанокомпозиту співконденсацією у вакуумі. Отже, в місцях опромінення плівки можливе формування не тільки рельєфу (рельєфного темплату), а й захопленого заряду (електретного темплату) за схемою рис. 1. Густина локалізованого електричного заряду виявляється модульованою пропорційно інтенсивності світлового поля у експонувальній голограмі та, отже, має ту саму топологію.

3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

Результати дослідження морфології поверхні одержаних острівцевих поверхневих структур наведено на рис. 2. Поверхня темплату являє собою двовимірну періодичну структуру із гексагональною ґратницею з висотою рельєфу біля 200 нм (рис. 2, e). Конденсація золота на полімерну плівку висотою до 150 нм відбувається селективно на гребнях рельєфу темплату. В результаті формується двовимірна гексагональна періодична металдіелектрична структура (рис. 2, a, 6, c) із складною морфологією.

Поверхня полімерного темплату має періодичний рельєф висотою біля 350 нм (рис. 2), тоді як рельєф темплату із шаром золота — 500 нм (рис. 2). Таким чином, можна приблизно визначити середні розміри золотих острівців: діяметер становить 400-600 нм, висота — 150 нм. Механізми самовпорядкування золота під



Рис. 1. Схема формування на поверхні темплату системи впорядковано розташованих золотих кластерів: a — експозиція світлом зарядженої плівки фотопровідника; δ — утворення захоплених зарядів за експозиції; e — адсорбція золота в зосередженнях електричного поля за напорошення золота у вакуумі й утворення золотих кластерів; e — морфологія поверхні фотопровідного АМН, зафіксована за допомогою сканувальної атомно-силової мікроскопії.¹

час термічного напорошення у вакуумі на поверхню темплату є такими: транспорт заряджених або поляризованих нанооб'єктів і фазоутворення на поверхні у неоднорідному електричному полі. Транспорт атомів і кластерів молекулярного пучка золота в локальному електричному полі поблизу поверхні створює електрокінетичний ефект [19]. Виникнення у атомів Ауруму дипольних моментів і відповідних сил, які втягують атоми та наночастинки в області ґрадієнту електричного поля темплату, під час напорошення може приводити до транспорту атомів Ауруму до областей поверхні, де локалізований заряд, в яких і відбуваються явища формування твердої фази із пари.

У наведеному технологічному експерименті об'єм і розміри осаджених золотих нанокластерів визначалися кількістю конденсованого на поверхні темплату золота, яка може варіюватися в межах від адсорбованого шару до кількох мікронів. Цей факт свідчить про істотну селективність фазоутворення на поверхні темплату, оскільки за товщини золотого осаду у кілька десятків нанометрів неоднорідне електричне поле екранується, і транспорт



Рис. 2. Селективна конденсація золота на поверхні електретного темплату: a — двовимірна періодична структура золотих острівців (оптична мікроскопія на просвічування, період близько 2 мкм); δ — атомносилова морфометрія метал-діелектричної структури; e — профілограма початкової поверхні темплату; e — профілограма поверхні після селективної конденсації золота.²

стає просторово однорідним.

Найменший період сформованої голографічною методою структури становить чверть довжини хвилі за зустрічного поширення лазерних променів. Отже, у випадку використання лазерів, що випромінюють у короткохвильовій видимій і близькій ультрафіолетовій областях, можливо одержати на поверхні темплату структури із періодом у $\cong 100$ нм. Напруженість електричного поля зростатиме пропорційно, що може викликати необхідність проводити процес осадження функціоналізувальної речовини виключно у вакуумі. Істотна просторова нелінійність явищ формування локалізованого заряду й електрокінетичного транспорту може дати змогу ще на порядок зменшити характерний розмір функціоналізованих областей на поверхні темплату за умови достатнього розвитку методик виготовлення.

Таким чином, запропоновано новий підхід до формування електретних темплатів у електрофотографічному процесі та сформовано такий темплат площею у 1 см², періодом біля 2 мкм електрофотографічною методою за експозиції плівки нанокомпозитного фотопровідника голограмою.

Механізм деформування вільної поверхні нагрітого до в'язкоплинного стану шару темплату. Нагрітий вище температури склування шар темплату розглядається як в'язка [8, 12, 20] нестиснена Ньютонова рідина. У цьому випадку процес утворення рельєфу на вільній поверхні шару, нанесеного на пласку недеформовану основу, описується системою рівнянь Нав'є-Стокса (1), (2) та нестисненої Ньютонової рідини (3) [21]:

$$\frac{\partial \mathbf{v}_x}{\partial t} + \mathbf{v}_x \frac{\partial \mathbf{v}_x}{\partial x} + \mathbf{v}_y \frac{\partial \mathbf{v}_x}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\eta}{\rho} \Delta \mathbf{v}_x, \qquad (1)$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}_{y}}{\partial t} + \mathbf{v}_{x} \frac{\partial \mathbf{v}_{y}}{\partial x} + \mathbf{v}_{y} \frac{\partial \mathbf{v}_{y}}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\eta}{\rho} \Delta \mathbf{v}_{y}, \qquad (2)$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathbf{v}_y}{\partial y} = \mathbf{0}, \qquad (3)$$

$$\mathbf{v}_{x}(x, y, t=0) = \mathbf{v}_{y}(x, y, t=0) = \mathbf{0},$$
 (4)

$$\mathbf{v}_{x}(x,y=-d,t)=\mathbf{v}_{y}(x,y=-d,t)=\mathbf{0},$$
(5)

$$\eta \left(\frac{\partial \mathbf{v}_x}{\partial \mathbf{v}_y} /_{y=h(x,t)} + \frac{\partial \mathbf{v}_y}{\partial \mathbf{v}_x} /_{y=h(x,t)} \right) = P_T(x,t) , \qquad (6)$$

$$P /_{y=h(x,t)} - 2\eta \frac{\partial \mathbf{v}_y}{\partial y} /_{y=h(x,t)} + T_M \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{h(x,t)}{\sqrt{1 + (\partial(h(x,t)/\partial x)^2)}} = P_n(x,t) .$$
(7)

Початкові умови (4) відповідають статичному стану деформованого середовища темплату до моменту накладення до нього пондеромоторних сил; умови «прилипання» (5) описують нерухомість шарів деформованого середовища, яке знаходиться безпосередньо на цупкій основі темплату; вирази (6), (7) є формою запису 3-го Ньютонового закону для вільної межі Ньютонової рідини. Тут $\mathbf{v}_x(x, y, t)$, $\mathbf{v}_y(x, y, t)$ — компоненти поля вектора швидкости рідини; P — гідродинамічний тиск; η — динамічна в'язкість; ρ густина; T_M — коефіцієнт поверхневого напруження; h — величина утворюваного на поверхні рідини рельєфу; вісь *OY* направлено за нормаллю до вільної поверхні деформованого середовища товщиною d.

Можна показати [21], що у випадку малих і положистих дефо-

рмацій $h \ll 2\pi/k$ внеском нелінійних членів у системі рівнянь (1)–(7) можна знехтувати, а лінеаризовану задачу представити у наступному вигляді:

$$\frac{\partial \mathbf{v}_x(x,y,t)}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \mathbf{p}(x,y,t)}{\partial x} + \frac{\eta}{\rho} \Delta \mathbf{v}_x(x,y,t), \qquad (8)$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}_{y}(x,y,t)}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \mathbf{p}(x,y,t)}{\partial y} + \frac{\eta}{\rho} \Delta \mathbf{v}_{y}(x,y,t), \qquad (9)$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}_x(x,y,t)}{\partial x} + \frac{\partial \mathbf{v}_y(x,y,t)}{\partial y} = \mathbf{0}, \qquad (10)$$

$$\mathbf{v}_{x}(x, y, t = 0) = \mathbf{v}_{y}(x, y, t = 0) = \mathbf{0}$$
, (11)

$$\eta \left(\frac{\partial \mathbf{v}_{x}(x,y,t)}{\partial \mathbf{v}_{y}} /_{y=h(x,t)} + \frac{\partial \mathbf{v}_{y}(x,y,t)}{\partial \mathbf{v}_{x}} /_{y=h(x,t)} \right) = \mathbf{0}, \qquad (12)$$

$$\mathbf{P}(x,y,t) /_{y=h(x,t)} - 2\eta \frac{\partial \mathbf{v}_{y}(x,y,t)}{\partial y} /_{y=h(x,t)} + T_{M} \frac{\partial^{2}h(x,t)}{\partial x^{2}} = P_{n}(x,t), \quad (13)$$

$$h(x,t) = \int_{0}^{t} \mathbf{v}_{y}(x,y=0,t) dt .$$
 (14)

З використанням лінеаризованої постановки задачі величину рельєфу, який утворюється на поверхні деформованого середовища, представлено у вигляді суми двох доданків, кожний з яких залежить від танґенційних або нормальних компонент зовнішніх сил. У даному наближенні будемо враховувати тільки нормальні поверхневі сили.

За виконання умов лінеаризації гармоніки v(x, y, t) з різною просторовою довжиною хвилі можна рахувати невзаємодійними одна з одною. У цьому випадку $P_n^{(0)}$ можна не враховувати (вона приведе до перевизначення тиску та не викличе утворення рель-єфу).

Припускаючи нерозривний характер часової залежности зовнішньої сили, рівність її нулю у нескінченно віддалений і початковий моменти часу (що узгоджується з умовою (11)), наявність одного максимуму, параметеризацію $P_n(x, t)$ можна записати у наступному вигляді [20]:

$$P_{n}(x,t) = P_{n}^{(1)}\cos(kx) \left\{ A \left[\exp(\zeta_{1}t) - \exp(-\zeta_{2}t) \right] + \exp(-\zeta_{2}t) - \exp(-\zeta_{3}t) \right\},$$
(15)

де $P_n^{(1)}$, ζ_i (i = 1, 2, 3) — параметри, що визначають амплітуду та кінетику зовнішньої сили,

$$A = \frac{\xi_3 \exp(-\zeta_3 t_1) - \xi_2 \exp(-\zeta_2 t_1)}{\xi_1 \exp(-\zeta_1 t_1) - \xi_3 \exp(-\zeta_3 t_1)},$$
(16)

де t_1 — момент часу, у який сила сягає свого найбільшого значення.

Сформульована задача вирішується за допомогою відомої методи, яка використовує розбивання вектора поля швидкости рідини на потенційну й обертальну частини. Для цього використовується наступна параметеризація [21]:

$$\mathbf{P}(x,y,t) = - \frac{\partial (x,y,t)}{\partial t}, \qquad (17)$$

$$\mathbf{v}_{x}(x,y,t) = \frac{\partial (x,y,t)}{\partial x} + \frac{\partial (x,y,t)}{\partial y}, \qquad (18)$$

$$\mathbf{v}_{y}(x,y,t) = \frac{\partial (x,y,t)}{\partial y} - \frac{\partial (x,y,t)}{\partial x}.$$
 (19)

Похідні функції (x, y, t) і (x, y, t) мають задовольняти рівнянням

$$\Delta \varphi(x, y, t) = 0 \text{ i } \frac{\partial \psi(x, y, t)}{\partial t} = v \Delta \psi(x, y, t), \qquad (20)$$

де $\nu = \eta/\rho$ — кінематична в'язкість деформованого середовища. У цьому випадку рівняння (8)–(14) задовольняються автоматично.

Розв'язки рівнянь (20) допускають представлення [21]:

$$(x, y, t) \cos(kx) = A_1^{(i)} \operatorname{ch} k(y \ d) = A_2^{(i)} \operatorname{sh} k(y \ d) \exp(_i t)$$

$$\sin(kx) = A_3^{(i)} \operatorname{ch} k(y \ d) = A_4^{(i)} \operatorname{sh} k(y \ d) \exp(_i t), \quad (21)$$

$$(x, y, t) = \cos(kx) \sum_{i} \left\{ C_{1}^{(i)} \operatorname{ch} \left[{}_{i}k(y+d) \right] + C_{2}^{(i)} \operatorname{sh} \left[{}_{i}k(y+d) \right] \right\} \exp({}_{i}t) + \\ + \sin(kx) \sum_{i} \left\{ C_{3}^{(i)} \operatorname{ch} \left[{}_{i}k(y+d) \right] + C_{4}^{(i)} \operatorname{sh} \left[{}_{i}k(y+d) \right] \right\} \exp({}_{i}t) . \quad (22)$$

Тут підгінні параметри $A_j^{(i)}$, $C_j^{(i)}$ (j = 1, 2, 3, 4) — деякі незалежні від x, y, t величини, конкретний вид яких визначається крайовими та початковими умовами задачі; $\beta_i = \sqrt{1 + \zeta_i / (vk^2)}$.

Використавши формули (18), (19), (21), (22), одержимо наступні представлення для полів тиску та швидкостей [21, 22]:

$$\mathbf{P}(x, y, t) = -\rho \cos(kx) \sum_{i} \zeta_{i} A_{2}^{(i)} \exp(\xi_{i}t) \left[\operatorname{sh} \left[k(y+d) \right] \right] \times \\ \times \frac{(\beta_{i}^{2}+1) \operatorname{ch}(k\beta_{i}d) - 2\operatorname{ch}(kd)}{(\beta_{i}+\beta_{i}^{-1}) \operatorname{sh}(k\beta_{i}d) - 2\operatorname{sh}(kd)} \operatorname{ch} \left[k(d+y) \right] \right];$$

$$\mathbf{v}_{x}(x, y, t) = \sin(kx) k \sum_{i} A_{2}^{(i)} \exp(\zeta_{i}t) \left[-\operatorname{sh} \left[k(d+y) \right] + \\ + \beta_{i} \operatorname{sh} \left[k\beta_{i}(y+d) \right] \right] - \sin(kx) k \sum_{i} A^{(i)} \left[\operatorname{ch} \left[k\beta_{i}(y+d) \right] - \\ -\operatorname{ch} \left[k(y+d) \right] \right] \exp(\zeta_{i}t) \frac{(\beta_{i}^{2}+1) \operatorname{ch}(k\beta_{i}d) - 2\operatorname{ch}(kd)}{(\beta_{i}+\beta_{i}^{-1}) \operatorname{sh}(k\beta_{i}d) - 2\operatorname{sh}(kd)};$$

$$\mathbf{v}_{y}(x, y, t) = \cos(kx) k \sum_{i} A_{2}^{(i)} \exp(\zeta_{i}t) \left[\operatorname{ch} \left[k(d+y) \right] - \beta_{i} \operatorname{ch} \left[k\beta_{i}(y+d) \right] \right] - \\ - \operatorname{cos}(kx) k \sum_{i} A_{2}^{(i)} \left[\operatorname{sh} \left[k(y+d) \right] - \beta_{i}^{-1} \operatorname{sh} \left[k\beta_{i}(y+d) \right] \right] - \\ - \cos(kx) k \sum_{i} A_{2}^{(i)} \left[\operatorname{sh} \left[k(y+d) \right] - \beta_{i}^{-1} \operatorname{sh} \left[k\beta_{i}(y+d) \right] \right] \times \\ \times \exp(\zeta_{i}t) \frac{(\beta_{i}^{2}+1) \operatorname{ch}(k\beta_{i}d) - 2\operatorname{ch}(kd)}{(\beta_{i}+\beta_{i}^{-1}) \operatorname{sh}(k\beta_{i}d) - 2\operatorname{sh}(kd)}.$$

$$(25)$$

Подальша аналіза проводиться за припущення, що деформоване середовище є достатньо в'язкою рідиною:

$$\frac{\zeta_i}{\nu k^2} \ll 1, \quad \frac{\zeta_i d}{\nu k} \ll 1, \tag{26}$$

тобто за припущення, що деформоване середовище є вельми в'язкою рідиною. У цьому випадку слушним є наближене співвідношення

$$\beta_i \approx 1 + \frac{\zeta_i}{2\nu k^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{\zeta_i}{2\nu k^2}\right)^2 + \cdots.$$
 (27)

Використання (23)–(27), (9), (12), (13) уможливлює одержувати дисперсійне рівняння, яке визначає зв'язок між просторовою частотою k та характерним часом руху рідини $\tau_p = \zeta_p$:

$$-rac{{\zeta_p}^2}{2 ext{v}k^2} igg[kd ext{ch}(kd) + (kd)^2 ext{sh}(kd) - ext{sh}(kd) - rac{kd ext{sh}(kd) + ext{ch}(kd)}{kd ext{ch}(kd)} imes \ imes igg[(kd)^2 ext{ch}(kd) - kd ext{sh}(kd) igg] igg] + \ + \zeta_p igg[-kd ext{ch}(kd) + igg[kd ext{ch}(kd) - ext{ch}(kd) igg] igg] rac{kd ext{sh}(kd) + ext{ch}(kd)}{kd ext{ch}(kd)} - igg]$$

$$-\frac{T_{M}k}{8\rho\nu^{2}k}\left[(kd)^{2}\operatorname{ch}(kd) - kd\operatorname{sh}(kd) - \frac{kd\operatorname{sh}(kd) + \operatorname{ch}(kd)}{kd\operatorname{ch}(kd)} \times \left[3\operatorname{sh}(kd) - 3kd\operatorname{ch}(kd) + (kd)^{2}\operatorname{sh}(kd)\right]\right] -$$
(28)
$$-\frac{T_{M}k}{8\nu\rho}\left[kd\operatorname{sh}(kd) - \frac{kd\operatorname{sh}(kd) + \operatorname{ch}(kd)}{kd\operatorname{ch}(kd)}\left[kd\operatorname{ch}(kd) - \operatorname{sh}(kd)\right]\right] = 0.$$

Розв'язком рівняння (28) є

$$\zeta_{p} = \frac{T_{M}k}{2\eta} \frac{\operatorname{sh}(kd)\operatorname{ch}(kd) - kd}{\operatorname{ch}^{2}(kd) + (kd)^{2}}$$
(29)

i

$$\zeta'_{p} = 2\nu k^{2} \frac{\operatorname{ch}^{2}(kd) + (kd)^{2}}{(kd)^{2} \operatorname{sh}^{2}(kd)}.$$
(30)

Фізично цікаві допущення одержано за нехтування внеском членів, які залежать від ζ'_p у виразі, що визначає величину утвореного на поверхні деформованого середовища рельєфу. Цей висновок випливає з того, що для всіх термопластичних середовищ, яких використовують у фотопластичних процесах, виконується співвідношення:

$$\zeta_p' \gg \zeta_p \,. \tag{31}$$

Встановивши малі величини (26) (з i = 1, 2, 3) та маючи на увазі використання їх для розв'язання задачі (8)–(14) за допомогою теорії збурень, визначимо, який порядок малости, розрахований з (26), необхідно враховувати, та з'ясуємо роль кожного доданка. Необхідність такого дослідження викликано тим, що відносний внесок доданків різного порядку малости у виразі для амплітуди утвореного на поверхні деформівного середовища рельєфу залежить від часу.

Є область часу, де доданки, пропорційні більш високим степеням

$$rac{
ho \zeta_i}{2\eta k^2}$$
,

дають внесок у рельєф (компоненту вектора швидкости) більший, аніж доданки більш низького порядку малости. Для ілюстрації цієї проблеми та її розв'язання наведемо вираз для $v_y(x, y, t)$ з урахуванням другого порядку малости та порівняємо його з відповідним виразом, що враховує члени тільки першого порядку:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_{y}(x,y,t) &= -\frac{\cos(kx)}{2\eta k} \frac{kdch(kd)}{ch^{2}(kd) + (kd)} \frac{P_{n}^{(1)}}{\zeta_{1} - \zeta_{p}} \Big[k(y+d)sh\big[k(y+d)\big]\Big] - \\ &- \frac{kdsh(kd) + ch(kd) + \zeta_{1}\rho(2\eta k^{2})^{-1}\Big[(kd)^{2}ch(kd) + kdch(kd)\big]\Big] \times \\ &\times \Big[k(y+d)ch\big[k(y+d)\big] - sh\big[k(y+d)\big]\Big]\zeta_{1}\big(exp(-\zeta_{1}t) - exp(-\zeta_{p}t)\big) + \\ &+ \frac{\cos(kx)}{2\eta k} \frac{kdch(kd)}{ch^{2}(kd) + (kd)} \frac{P_{n}^{(1)}}{\zeta_{2} - \zeta_{p}}\Big[k(y+d)sh(y+d)\Big] - \\ &- \frac{kdsh(kd) + ch(kd) + \zeta_{2}\rho(2\eta k^{2})^{-1}\Big[(kd)^{2}ch(kd) + kdch(kd)\Big]}{kdch(kd) + \zeta_{2}\rho(2\eta k^{2})^{-1}\Big[(kd)^{2}ch(kd) + kdch(kd)\Big]} \times \\ &\times \Big[k(y+d)ch\big[k(y+d)\big] - sh\big[k(y+d)\big]\Big]\zeta_{2}\big(exp(-\zeta_{2}t) - exp(-\zeta_{p}t)\big) - \\ &- \frac{\cos(kx)}{2\eta k} \frac{kdch(kd)}{ch^{2}(kd) + (kd)} \frac{P_{n}^{(1)}}{\zeta_{3} - \zeta_{p}}\Big[k(y+d)sh\big[k(y+d)\big]\Big] - \\ &- \frac{cos(kx)}{2\eta k} \frac{kdch(kd)}{ch^{2}(kd) + (kd)} \frac{P_{n}^{(1)}}{\zeta_{3} - \zeta_{p}}\Big[k(y+d)sh\big[k(y+d)\big]\Big] - \\ &- \frac{kdsh(kd) + ch(kd) + \zeta_{3}\rho(2\eta k^{2})^{-1}\Big[(kd)^{2}ch((kd) + kdch(kd))\Big]}{kdch(kd) + \zeta_{3}\rho(2\eta k^{2})^{-1}\Big[(kd)^{2}ch((kd) + kdch(kd))\Big]} \times \\ &\times \Big[k(y+d)ch\big[k(y+d)\big] - sh\big[k(y+d)\big]\Big]\zeta_{2}\big(exp(-\zeta_{2}t) - exp(-\zeta_{p}t)\big) - \\ &- \frac{cos(kx)}{2\eta k} \frac{kdch(kd)}{ch^{2}(kd) + (kd)} \frac{P_{n}^{(1)}}{\zeta_{3} - \zeta_{p}}\Big[k(y+d)sh\big[k(y+d)\big]\Big] - \\ &- \frac{kdsh(kd) + ch(kd) + \zeta_{3}\rho(2\eta k^{2})^{-1}\Big[(kd)^{2}ch((kd) + kdch(kd)\big]}{kdch(kd) - kdch(kd)}\Big] \times \\ &\times \Big[k(y+d)ch\big[k(y+d)\big] - sh\big[k(y+d)\big]\Big]\zeta_{2}\big(exp(-\zeta_{2}t) - exp(-\zeta_{p}t)\big) - \\ &- \frac{kdsh(kd) + ch(kd) + \zeta_{3}\rho(2\eta k^{2})^{-1}\Big[(kd)^{2}sh(kd) - sh(kd) - kdch(kd)\Big]}{kdch(kd) + \zeta_{3}\rho(2\eta k^{2})^{-1}\Big[(kd)^{2}sh(kd) - sh(kd) - kdch(kd)\Big]} \times \\ &\times \Big[k(y+d)ch\big[k(y+d)\big] - sh\big[k(y+d)\big]\Big]\zeta_{3}\big(exp(-\zeta_{3}t) - exp(-\zeta_{p}t)\big). \end{aligned}$$

Розвиваючи (32) у ряд по степенях $\zeta_i \rho/(\eta k^2)$ (використавши вираз для суми геометричної проґресії), враховуючи тільки перший порядок малости та порівнюючи одержаний результат із вихідною формулою (32) за різного часу, одержимо критерій можливости використання членів тільки першого порядку малости для розв'язання задачі (8)–(12).

Результат такого дослідження ілюструють рис. 3–6, на яких наведено частотну залежність h(k), яка визначається за часу $t = 10^{-9}$ с, 10^{-8} с, 10^{-7} с, 10^{-6} с відповідно з урахуванням першого та другого порядків малости. Графіки показують, що для $t > 10^{-7}$ с роллю членів другого порядку малости у розподілі швидкостей (див. вираз для амплітуди рельєфу) в теоретичному описі



Рис. 3. Залежність нормальної компоненти швидкости частинок вільної поверхні деформованого шару темплату для $t = 10^{-9}$ с, $\rho = 10$ кг/м³, $T = 2 \cdot 10^{-2}$ Н/м із врахуванням першого $O(\alpha_i/(\nu k^2))$ (крива 1) і другого $O(\alpha_i/(\nu k^2))^2$ (крива 2) порядків малости.³



Деформація шару темплату з АМН

Рис. 4. Залежність нормальної компоненти швидкости частинок вільної поверхні деформованого шару темплату для $t = 10^{-8}$ с, $\rho = 10$ кг/м³, $T = 2 \cdot 10^{-2}$ Н/м із врахуванням першого $O(\alpha_i/(\nu k^2))$ (крива 1) і другого $O(\alpha_i/(\nu k^2))^2$ (крива 2) порядків малости.⁴

процесу утворення рельєфу на поверхні деформівного середовища можна нехтувати, і можуть враховуватися члени тільки першого порядку малости (тобто $\zeta_i \rho / (\eta k^2)$).

У цьому наближенні задача (8)-(12) має такі розв'язки [20, 23]:

$$\mathbf{v}_{x}(x,y,t) = \frac{\sin(kx)P_{H}^{(1)}}{2\eta k \left[\operatorname{ch}^{2}(kd) + (kd)^{2}\right]} \left[\operatorname{sh}\left[k(y+d)\right]\right] - k(y+d) \times \\ \times \operatorname{ch}\left[k(y+d)\right] - \frac{\operatorname{ch}(kd) + kd\operatorname{sh}(kd)}{kd\operatorname{ch}(kd)} k(y+d)\operatorname{sh}\left[k(y+d)\right]\right] R(t),$$
(33)



Рис. 5. Залежність нормальної компоненти швидкости частинок вільної поверхні деформованого шару темплату для $t = 10^{-7}$ с, $\rho = 10$ кг/м³, $T = 2 \cdot 10^{-2}$ Н/м із врахуванням першого $O(\alpha_i/(\nu k^2))$ (крива 1) і другого $O(\alpha_i/(\nu k^2))^2$ (крива 2) порядків малости.⁵



Рис. 6. Залежність нормальної компоненти швидкости частинок вільної поверхні деформованого шару темплату для $t = 10^{-6}$ с, $\rho = 10$ кг/м³, $T = 2 \cdot 10^{-2}$ Н/м із врахуванням першого $O(\alpha_i/(\nu k^2))$ (крива 1) і другого $O(\alpha_i/(\nu k^2))^2$ (крива 2) порядків малости.⁶

$$\mathbf{v}_{y}(x, y, t) = \frac{\cos(kx)P_{H}^{(1)}}{2\eta k [\cosh^{2}(kd) + (kd)^{2}]} [-k(y+d) sh[k(y+d)]] + (34)$$

$$+ \frac{ch(kd) + kdsh(kd)}{kdch(kd)} [k(y+d) ch[k(y+d)] - sh[k(y+d)]]) R(t),$$

$$\mathbf{p}(x, y, t) = \frac{\cos(kx)P_{H}^{(1)}}{[ch^{2}(kd) + (kd)^{2}]} [-sh[k(y+d)]] + (35)$$

$$+ \frac{ch(kd) + kdsh(kd)}{kdch(kd)} ch[k(y+d)]R(t),$$

$$R(t) = \zeta_{1} [exp(-\zeta_{1}t) - exp(-\zeta_{p}t)] \frac{kdch(kd)}{\zeta_{1} - \zeta_{p}} - (-2_{1}\zeta_{2} [exp(-\zeta_{2}t) - exp(-\zeta_{p}t)] \frac{kdch(kd)}{\zeta_{2} - \zeta_{p}} + (-2_{1}\zeta_{2} [exp(-\zeta_{3}t) - exp(-\zeta_{p}t)] \frac{kdch(kd)}{\zeta_{3} - \zeta_{p}},$$

$$(36)$$

які повністю визначають кінетику поля швидкостей рідини та тим самим передатну (частотну) характеристику такого шару.

Проаналізуємо властивості передатної характеристики та пов'язаної з нею нормальної компоненти швидкости $V_y/_{y=0}(t)$, яка випливає з виразу (34). Видно, що амплітуда геометричного рельєфу збільшується зі зростанням зовнішньої поверхневої сили. Після досягнення функцією $P_n(t)$ максимуму та наступного її зменшення узгоджено з нею зменшується і $V_y/_{y=0}$. З досягненням $P_n(t)$ деякого значення величина $V_y/_{y=0}$ змінює свій знак, і починається процес «заліковування» геометричного рельєфу під дією сил поверхневого натягу. Відмітимо, що для $t \ll \tau_i$ величини $V_y/_{y=0}(t)$, h(t), як випливає з (34), не залежать від величини поверхневого натягу, а амплітуда рельєфу визначається наступним співвідношенням:

$$h(k,t) \simeq rac{t^2}{4\eta k} rac{\exp(-4kd) + 4kd \exp(-2kd)}{1 - \exp(-4kd) + 2\exp(-2kd) + 4kd \exp(-kd)} f(au_i) \ (37)$$

де $f(\tau_i)$ — деяка функція тільки параметрів τ_i .

Аналіза наведених кривих підтверджує висновок про слабку залежність \mathbf{v}_y , h від T_M для малих значень t. Із збільшенням часу дії сил прихованого зображення ($t \ge t_1$, τ_p) передатна характеристика деформованого шару істотно залежить від T_M . З тривалим проявом прихованого зображення $k_{\text{опт}}$ зміщується в область більш низьких просторових частот. Цей процес зміщення відбувається тим швидше, чим більше величина T_M .

Практичний інтерес представляє також залежність амплітуди утвореного на поверхні деформованої рідини геометричного рельєфу від в'язкости середовища. Проведена числова аналіза (34), (35) уможливлює зробити висновок про залежність точки максимуму передатної характеристики від значення в'язкости середовища. З цього випливає, що для низької тривалости прояву прихованого зображення деформаційні властивості шару сильно залежать від в'язкости середовища (що свідчить про сильну залежність від температури) деформованого шару. Для тривалішого прояву прихованого зображення значення k_{out} від величини в'язкости майже не залежить, і тому роздільча здатність деформованого шару темплату практично не залежить від цього параметра. Необхідно відмітити сильну залежність $k_{\text{опт}}(t)$ від значення густини поверхневого електричного заряду, яка проявляється за більших тривалостей прояву прихованого зображення (що перевищують характерні часі деформування нагрітого шару).

Цікавою задачею є з'ясування природи фізичних процесів, які визначають таку поведінку амплітуди просторового рельєфу, що утворюється на вільній поверхні деформованого шару. З такою метою дослідимо кінетику ліній струму рідини, переміщення у процесі деформації вільної поверхні та проаналізуємо рішення (33), (34) з використанням рівняння балансу енергії, яке відображає закон збереження енергії при деформуванні плівки нормальними силами:

$$W_{\text{повн}} = \frac{1}{\lambda} \int_{0}^{\lambda} P_{H}^{(1)} \cos^{2}(kx) h(k,t) dt = W_{\tau} + W_{k} + W_{h}, \qquad (38)$$

де $\lambda = 2\pi/k$, W_{τ} — густина дисипації енергії, зумовлена внутрішнім тертям шарів рідини під час її течії за час деформування сторонніми силами вільної поверхні шару темплату і яка визначається за допомогою співвідношення:

$$W_{\tau} = \frac{\eta}{\lambda} \int_{0}^{\lambda} dx \int_{-d}^{0} dy \int_{0}^{t} dt \left[4 \left(\frac{\partial \mathbf{v}_{x}}{\partial x} \right)^{2} + 4 \left(\frac{\partial \mathbf{v}_{y}}{\partial y} \right)^{2} + \left(\frac{\partial \mathbf{v}_{x}}{\partial y} + \frac{\partial \mathbf{v}_{y}}{\partial x} \right)^{2} \right].$$
(39)

Величина W_k — густина кінетичної енергії, яка визначається з виразу

$$W_{k} = \frac{\rho}{2\lambda} \int_{0}^{\lambda} dx \int_{-d}^{0} dy \left[v_{x}^{2} + v_{y}^{2} \right].$$

$$\tag{40}$$

Зміну густини вільної енергії поверхні деформованого середо-

вища W_h зумовлено зміною площини вільної поверхні шару за утворення на ній просторового рельєфу:

$$W_h \approx \frac{T_M k^2 h^2}{4} \,. \tag{41}$$

Використання параметризації виду (33), (34) та виразів (39)– (41) дає змогу встановити, що, в залежності від часу дії сил прихованого зображення, у правій частині рівняння (38) відносний внесок доданків змінюється. Так, для $t = 10^{-4} \text{ с} \ll \tau_p$ виконуються співвідношення: $\frac{W_{\text{повн}}(k)}{W_{\text{в}}(k)} \approx \frac{W_{\tau}(k)}{W_{\tau}(k)}, W_{\tau}(k) \gg W_{k}(k), W_{k}(k)$. Для

піввідношення:
$$\frac{W_{\text{повн}}(k)}{W_{\text{повн}}(k_{\text{опт}})} \approx \frac{W_{\tau}(k)}{W_{\tau}(k_{\text{опт}})}, \ W_{\tau}(k) \gg W_{h}(k), W_{k}(k)$$
. Для

 $t = 10^{-3} c \approx \tau_p$ нехтувати у правій частині (24) можна вже тільки внеском W_k ; у цьому випадку виконується співвідношення $W_{---}(k) = W_k(k) + W_k(k)$

 $rac{W_{\text{повн}}(k)}{W_{\text{повн}}(k_{\text{опт}})} pprox rac{W_{\tau}(k) + W_{h}(k)}{W_{\tau}(k_{\text{опт}}) + W_{h}(k_{\text{опт}})}$. Відмітимо, що частотна залеж-

ність нормованої амплітуди рельєфу повторює залежність $W_{\text{повн}}(k)$. На підставі проведеної аналізи з використанням (33), (34) та рівнянь (39)–(41) можна зробити висновок, що чим більше довжина хвилі поверхневої деформації, тим більше час її релаксації.

У області $t \ll \tau_p$ під дією нормальних складових сил рідина перетікає з ділянок, де змінна складова більше нуля, до ділянок, де вона менше нуля (рис. 3–6). Робота утворення рельєфу на поверхні рідини дорівнює дисипації енергії; відносні залежності h(k, t) і $W_{\tau}(k, t)$ збігаються.

Основні особливості течії реалізуються у межах просторового періоду λ в області $d \ge 0,63\lambda$, де величина d не впливає на розподіл швидкостей. Рідина переміщується у двох напівциліндрах, осі яких лежать на поверхні у точках, де змінна складова зовнішньої сили дорівнює нулю. Швидкість шарів рідини як функція віддалі від осі напівциліндра розподілена за квазигармонічним законом і сягає максимального значення на віддалі $\lambda/4$ від осі.

Із збільшенням просторової частоти зменшується товщина шару, в якому відбувається переміщення рідини, що бере участь у формуванні рельєфу. Цим пояснюється спад h(k) зі збільшенням k (рис. 4).

За фіксованого k зменшення d (в області $d < 0,63\lambda$) приводить до зменшення h внаслідок того, що шар рідини з максимальним значенням швидкости зміщується до вільної поверхні шару. Тоді відбувається зменшення характерного розміру руху рідини, товщина якого визначає ґрадієнти швидкостей і силу тертя.

У області $t \cong \tau_p$ зберігаються основні особливості гідродинамічної течії, зазначені раніше. Зміщення k_{our} у область більш низь-

ких просторових частот, більш швидкий спад h(k) зі збільшенням k у області $k \ge k_{\text{опт}}$ визначається впливом сил поверхневого натягу та релаксацією зовнішньої сили $P_H^{(1)}$.

Таким чином в області $t \ll \tau_p$:

— основні особливості гідродинамічної течії нагрітого вище температури склування АМН реалізуються у межах просторового періоду сторонніх поверхневих сил прихованого зображення; рух деформованого середовища відбувається внаслідок захоплення поверхневими шарами нижче розташованих шарів;

— у межах періоду потоки шару рідини рухаються назустріч один одному та із зіткненням їх вислідний рух відбувається як у бік вільної поверхні, так і у бік недеформованої основи; це приводить до утворення вихрового руху у тих випадках, коли товщина шару задовольняє умові 1, 2/k < d < 4/k;

— в області d > 4/k розвивається тільки вихровий рух; значення d = 4/k є межею дрібного басейну.

В області часу $0, 1\tau_p < t \le \tau_p$ основними закономірностями, що визначають деформування нагрітого вище температури склування шару темплату є:

— основні особливості гідродинамічної течії Ньютонової рідини зберігаються для шару термопластичного темплату; зміну особливостей течії зумовлено зростанням впливу сил поверхневого натягу та релаксацією P_n ;

— зі зниженням P_n визначним стає рух, який залежить від капілярних сил, що приводить до поступового зникнення вихрового руху в області d > 1, 2/k;

— значення просторової частоти, за якої передатна характеристика сягає максимуму, зменшується.

4. ВИСНОВКИ

Запропоновано новий підхід до формування електретних темплатів у електрофотографічному процесі. Сформовано темплат площею $\cong 1 \text{ см}^2$ із періодом біля 2 мкм електрофотографічною методою з експозицією плівки нанокомпозитного фотопровідника голограмою.

Експериментально показано, що розташування та симетрія осаджених на поверхню електретного темплату нанокластерів золота, одержаних напорошенням у вакуумі, задаються топологією світлового поля голограми, яке було використане для формування темплату. Запропоновано механізм самовпорядкування під час термічного напорошення у вакуумі на поверхню темплату, що полягає у русі адсорбованих на поверхні атомів або кластерів у локальному електричному полі поблизу поверхні та конденсації їх на поверхні плівки із утворенням твердої фази. Напруженість електричного поля в областях осадження на поверхні темплату оцінено у 120 MB/м.

Розглянуто формування електричного та геометричного рельєфів темплату на термопластичній підкладинці. Проаналізовано деформування вільної поверхні нагрітого до в'язкоплинного стану поверхні шару темплату під дією тенґенційних сил і встановлено топологічні особливості траєкторії руху частинок деформованого середовища.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

- М. Ю. Барабаш, Д. О. Гринько, С. О. Сперкач, Формування наноструктур на темплатах випромінюванням із видимого діапазону (Київ: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України: 2015).
- M. Yu. Barabash, D. O. Grynko, S. O. Sperkach, O. I. Khovavko, A. V. Minitskyi, I. Yu. Trosnikova, E. V. Strativnov, and D. S. Filonenko, *Directed Self-Organization of Nanostructures* (Vinnytsia: Publishing House 'Tvory': 2021).
- М. Ю. Барабаш, О. І. Ховавко, Я. В. Башинський, А. А. Колесніченко, А. Ю. Сезоненко, Р. В. Литвин, Є. Г. Биба, Школа-конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології» (СМФХТ-2021) (4-8 жовтня 2021 р., Ужгород-Водограй), с. 109.
- 4. A. V. Goncharenko, D. A. Grynko, K. P. Grytsenko, and V. Z. Lozovsky, J. of Nanosci. and Nanotechnol., 5: 1 (2005).
- 5. E. G. Bortchagovsky, J. Appl. Phys., 95, Iss. 9: 5192 (2004); https://doi.org/10.1063/1.1691185
- 6. E. G. Bortchagovsky, J. Heimel, H. Fuchs, and U. C. Fischer, J. Korean Phys. Soc., 47: S48 (2005).
- Pierre-Marie Coulon, Benjamin Damilano, Blandine Alloing, Pierre Chausse, Sebastian Walde, Johannes Enslin, Robert Armstrong, Stéphane Vézian, Sylvia Hagedorn, Tim Wernicke, Jean Massies, Jesus Zúciga-Pérez, Markus Weyers, Michael Kneissl, and Philip A. Shields, *Microsystems & Nanoengineering*, 52, No. 5: 1 (2019); https://doi.org/10.1038/s41378-019-0101-2
- 8. Ю. П. Гущо, Фазовая рельефография (Москва: Энергия: 1974).
- 9. С. Г. Гренишин, Электрофотографический процесс (Москва: Наука: 1970).
- Д. А. Гринько, Сб. трудов конференции 'Physical and Chemical Principles of Formation and Modification of Micro- and Nanostructures' (Харьков: 2008), т. 2, с. 287.
- 11. Д. О. Гринько, В. В. Курдюков, О. О. Мужичок, Оптоэлектроника и полупроводниковая техника (Киев: Наукова думка: 2005), т. 40, с. 195.
- 12. А. Н. Малов, А. В. Неупокоева, Голографические регистрирующие среды на основе дихромированного желатина: супрамолекулярный дизайн и динамика записи (Иркутск: ИВВАИУ(ВИ): 2006).
- В. И. Колесниченко, А. Н. Шарифулин, Введение в механику несжимаемой жидкости: учеб. пособие (Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та: 2019).
- 14. М. А. Заболотний, Ю. М. Барабаш, Д. О. Гринько, М. Ю. Барабаш,

М. П. Куліш, Ю. І. Прилуцький, Електрографічний метод створення двовимірної надґратки з упорядкованих нанокластерів на поверхні фотопровідного шару (Патент на корисну модель № 55127 Україна. Опубл. 10.12.2010. Бюл. № 23).

- М. А. Заболотний, Е. Л. Мартинчук, Д. О. Гринько, М. Ю. Барабаш, М. П. Куліш, О. П. Дмитренко та ін., Спосіб створення двовимірної надґратки з упорядкованих нанокластерів на поверхні фотопровідного термопластичного шару (Патент на корисну модель № 58732 Україна. Опубл. 26.04.2011. Бюл. № 8).
- А. Л. Кукла, Д. А. Гринько, А. С. Павлюченко, В. А. Котляр,
 Ю. М. Барабаш, Оптоэлектроника и полупроводниковая техника (Киев: Наукова думка: 2005), т. 40, с. 127.
- D. O. Grynko, V. V. Kislyuk, P. S. Smertenko, and O. P. Dimitriev, J. Phys. D: Appl. Phys., 42: No. 19: 195104 (2009); doi:10.1088/0022-3727/42/19/195104
- Yu. Barabash, M. Zabolotny, V. Kharkianen, and N. Sokolov, Semiconductors Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics, 5, No. 3: 307 (2002); https://doi.org/10.15407/spqeo5.03.307
- 19. *Физический энциклопедический словарь* (Ред. А. М. Прохоров) (Москва: Советская энциклопедия: 1984).
- М. А. Заболотный, М. Ю. Барабаш, Д. А. Гринько, Ю. М. Барабаш, О. П. Дмитренко, Н. П. Кулиш, Полімерний журнал, 33, № 4: 361 (2011).
- М. А. Заболотный, М. Ю. Барабаш, Д. А. Гринько, Ю. М. Барабаш,
 О. П. Дмитренко, Н. П. Кулиш, Полімерний журнал, 34, № 3: 298 (2012).
- 22. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика (Москва: Изд. АН СССР: 1952).
- М. А. Заболотный, М. Ю. Барабаш, Д. А. Гринько, Ю. М. Барабаш, Н. П. Кулиш, О. П. Дмитренко, *Нанотехника*, 4: 3 (2012).

REFERENCES

- M. Yu. Barabash, D. O. Hrynko, and S. O. Sperkach, Formuvannya Nanostruktur na Templatakh Vyprominyuvannyam iz Vydymoho Diapazonu [Formation of Nanostructures on Templates by Radiation of the Visible Range] (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine: 2015) (in Ukrainian).
- M. Yu. Barabash, D. O. Grynko, S. O. Sperkach, O. I. Khovavko, A. V. Minitskyi, I. Yu. Trosnikova, E. V. Strativnov, and D. S. Filonenko, *Directed Self-Organization of Nanostructures* (Vinnytsia: Publishing House 'Tvory': 2021).
- M. Yu. Barabash, O. I. Khovavko, Ya. V. Bashynskyi, A. A. Kolesnichenko, A. Yu. Sezonenko, R. V. Lytvyn, and Ye. H. Byba, Shkola-Konferentsiya Molodykh Vchenykh 'Suchasne Materialoznavstvo: Fizyka, Khimiya, Tekhnolohii' (SMFKhT-2021) (4-8 October, 2021, Uzhhorod-Vodohrai), p. 109 (in Ukrainian).
- 4. A. V. Goncharenko, D. A. Grynko, K. P. Grytsenko, and V. Z. Lozovsky, J. of Nanosci. and Nanotechnol., 5: 1 (2005).

- 5. E. G. Bortchagovsky, J. Appl. Phys., 95, Iss. 9: 5192 (2004); https://doi.org/10.1063/1.1691185
- 6. E. G. Bortchagovsky, J. Heimel, H. Fuchs, and U. C. Fischer, J. Korean Phys. Soc., 47: S48 (2005).
- Pierre-Marie Coulon, Benjamin Damilano, Blandine Alloing, Pierre Chausse, Sebastian Walde, Johannes Enslin, Robert Armstrong, Stéphane Vézian, Sylvia Hagedorn, Tim Wernicke, Jean Massies, Jesus Zúciga-Pérez, Markus Weyers, Michael Kneissl, and Philip A. Shields, *Microsystems & Nanoengineering*, 52, No. 5: 1 (2019); https://doi.org/10.1038/s41378-019-0101-2
- 8. Yu. P. Gushcho, *Fazovaya Rel'efografiya* [Phase Reliefography] (Moscow: Ehnergiya: 1974) (in Russian).
- 9. S. G. Grenishin, *Ehlektrofotograficheskiy Protsess* [Electrophotographic Process] (Moscow: Nauka: 1970) (in Russian).
- D. A. Grin'ko, Sb. Trudov Konferentsii 'Physical and Chemical Principles of Formation and Modification of Micro- and Nanostructures' (Kharkov: 2008), vol. 2, p. 287 (in Russian).
- D. O. Hrynko, V. V. Kurdyukov, and O. O. Muzhychok, *Optoehlektronika i Poluprovodnikovaya Tekhnika* [Optoelectronics and Semiconductor Technology] (Kiev: Naukova Dumka: 2005), vol. 40, p. 195 (in Russian).
- A. N. Malov and A. V. Neupokoeva, Golograficheskie Registriruyushchie Sredy na Osnove Dikhromirovannogo Zhelatina: Supramolekulyarnyy Dizayn i Dinamika Zapisi [Holographic Recording Media Based on Dichromic Gelatine: Supramolecular Design and Dynamics of Recording] (Irkutsk: IVVAIU(VI): 2006) (in Russian).
- 13. V. I. Kolesnichenko and A. N. Sharifulin, *Vvedenie v Mekhaniku Neszhimaemoy Zhidkosti: Ucheb. Posobie* [Introduction to the Mechanics of an Incompressible Fluid: Textbook] (Perm': Izd-vo Perm. Nats. Issled. Politekhn. Unta: 2019) (in Russian).
- M. A. Zabolotnyi, Yu. M. Barabash, D. O. Hrynko, M. Yu. Barabash, M. P. Kulish, and Yu. I. Prylutskyi, *Ehlektrohrafichnyy Metod Stvorennya Dvovymirnoyi Nadgratky z Uporyadkovanykh Nanoklasteriv na Poverkhni Fotoprovidnoho Sharu* [Electrographic Method for Creating a Two-Dimensional Superlattice of Ordered Nanoclusters on the Surface of a Photoconductive Layer] (Patent No. 55127 Ukraine. Published December 10, 2010. Bull. No. 23) (in Ukrainian).
- M. A. Zabolotnyi, E. L. Martynchuk, D. O. Hrynko, M. Yu. Barabash, M. P. Kulish, O. P. Dmytrenko et al., Sposib Stvorennya Dvovymirnoyi Nadhratky z Uporyadkovanykh Nanoklasteriv na Poverkhni Fotoprovidnoho Termoplastychnoho Sharu [Method of Creating a Two-Dimensional Superlattice of Ordered Nanoclusters on the Surface of a Photoconductive Thermoplastic Layer] (Patent No. 58732. Ukraine. Published April 26, 2011. Bull. No. 8) (in Ukrainian).
- A. L. Kukla, D. A. Grin'ko, A. S. Pavlyuchenko, V. A. Kotlyar, and Yu. M. Barabash, *Optoehlektronika i Poluprovodnikovaya Tekhnika* [Optoelectronics and Semiconductor Technology] (Kiev: Naukova Dumka: 2005), vol. 40, p. 127 (in Russian).
- D. O. Grynko, V. V. Kislyuk, P. S. Smertenko, and O. P. Dimitriev, J. Phys. D: Appl. Phys., 42: No. 19: 195104 (2009); doi:10.1088/0022-3727/42/19/195104

- Yu. Barabash, M. Zabolotny, V. Kharkianen, and N. Sokolov, Semiconductors Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics, 5, No. 3: 307 (2002); https://doi.org/10.15407/spqeo5.03.307
- Fizicheskiy Ehntsiklopedicheskiy Slovar' [Physical Encyclopaedic Dictionary] (Ed. A. M. Prokhorov) (Moscow: Sovetskaya Ehntsiklopediya: 1984) (in Russian).
- M. A. Zabolotnyi, M. Yu. Barabash, D. A. Grynko, Yu. M. Barabash,
 O. P. Dmitrenko, and N. P. Kulish, *Polimernyi Zhurnal*, 33, No. 4: 361 (2011) (in Russian).
- M. A. Zabolotnyi, M. Yu. Barabash, D. A. Hrynko, Yu. M. Barabash,
 O. P. Dmitrenko, and N. P. Kulish, *Polimernyi Zhurnal*, 34, No. 3: 298 (2012) (in Russian).
- 22. V. G. Levich, *Fiziko-Khimicheskaya Gidrodinamika* [Physical-Chemical Hydrodynamics] (Moscow: Izd AN SSSR: 1952) (in Russian).
- M. A. Zabolotnyi, M. Yu. Barabash, D. A. Grin'ko, Yu. M. Barabash, N. P. Kulish, and O. P. Dmitrenko, *Nanotekhnika* [Nanotechnics], 4: 3 (2012) (in Russian).

13, Pokrovs'ka Str.,

UA-04070 Kyiv, Ukraine

²Taras Shevchenko National University of Kyiv,

- 64, Volodymyrska Str.,
- UA-01033 Kyiv, Ukraine

⁴I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine,

⁵National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',

35, Politekhnichna Str., Housing 9,

UA-03056 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Scheme of formation of gold clusters regularly arranged on template surface in accordance with exposing light field: *a*—exposure of charged photoconductor film to light; δ formation of trapped charges during exposure; *s*—gold adsorption in antinodes of electric field during vacuum deposition, and formation of gold clusters; *z*—surface morphology of photoconductive AMS obtained by scanning atomic force microscopy. ² Fig. 2. Selective gold condensation on the electret template surface: *a*—two-dimensional

² Fig. 2. Selective gold condensation on the electret template surface: a—two-dimensional periodic structure of gold islands (optical microscopy for transmission, period of about 2 µm); δ —atomic force morphometry of metal-dielectric structure; e—profile of the initial surface of the template; e—profilogram of the surface after selective condensation of gold.

³ Fig. 3. The dependence of the normal velocity component of free surface deformed layer of the template at: $t = 10^{-9}$ s, $\rho = 10$ kg/m³, $T = 2 \cdot 10^{-2}$ N/m when calculating the first order of smallness $O(\alpha_i/(\nu k^2))$ (curve 1) and the second one $O(\alpha_i/(\nu k^2))^2$ (curve 2).

⁴ Fig. 4. The dependence of the normal velocity component of the particles of free surface deformed layer of the template at: $t = 10^{-8}$ s, $\rho = 10$ kg/m³, $T = 2 \cdot 10^{-2}$ N/m when calculating the first order of smallness $O(\alpha_i/(vk^2))$ (curve 1) and the second one $O(\alpha_i/(vk^2))^2$ (curve 2).

⁵ Fig. 5. The dependence of the normal velocity component of the particles of free surface deformed layer of the template at: $t = 10^{-7}$ s, $\rho = 10$ kg/m³, $T = 2 \cdot 10^{-2}$ N/m when calculating the first order of smallness $O(\alpha_i/(\nu k^2))$ (curve 1) and the second one $O(\alpha_i/(\nu k^2))^2$ (curve 2).

⁶ Fig. 6. The dependence of the normal velocity component of the particles of free surface deformed layer of the template at: $t = 10^{-6}$ s, $\rho = 10$ kg/m³, $T = 2 \cdot 10^{-2}$ N/m when calculating the first order of smallness $O(\alpha_i/(\nu k^2))$ (curve 1) and the second one $O(\alpha_i/(\nu k^2))^2$ (curve 2).

¹Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,

³The Gas Institute, N.A.S. of Ukraine,

^{39,} Dehtiarivska Str.,

UA-03113 Kyiv, Ukraine

^{3,} Krzhizhanovsky Str.,

UA-03142 Kyiv, Ukraine

PACS numbers: 47.20.Ib, 47.61.-k, 62.20.Qp, 62.25.-g, 68.08.-p, 68.15.+e

Метод і пристрій для експериментального визначення параметрів плівкоутворення на статичних плівкоутворювачах

П. Є. Трофименко, М. В. Найда, О. В. Хоменко, А. М. Ліцман

Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна

Розглянуто методи та пристрої для експериментального визначення параметрів плівкоутворення на статичних плівкоутворювачах, а саме, принципові схеми експериментальних установок (стендів) для перевірки й уточнення деяких параметрів формування тонких плівок. Стенд № 1 призначений для досліджень локальних витрат рідини та поздовжніх складових швидкостей плівки (швидкостей уздовж течії рідини). Стенд № 2 — для вивчення товщини плівки, починаючи від декількох нанометрів, і характеру формування та переміщення поверхні плівки по плівкоутворювачу. До основних параметрів плівкоутворення на статичних плівкоутворювачах відносяться: ширина розтікання плівки, товщина плівки, в'язкість рідини, поверхневий натяг, густина рідини. Для міряння товщини плівки застосовувалася електроконтактна метода. В'язкість робочої рідини мірялася стандартними капілярними віскозиметрами. Коефіцієнт поверхневого натягу перевірявся також методою міряння висоти підйому рідини у капілярі відомого діяметра. Цей спосіб вимагає достатньо ретельної підготовки капіляра та дає великий розкид (похибку) вимірюваної величини. Густина досліджуваних рідин міряється набором стандартних ареометрів. Висока ефективність роботи плівкових розпорошувачів сильно залежить від перелічених параметрів плівки. В дослідах використовувалися: дистильована та технічна води, содові розчини різної концентрації, розчини гліцерину, пульпи з крейди та суспензій з двоокису титану. Для зміни поверхневого натягу додавалися поверхнево-активні речовини. Рідина витікала на різні підкладинки: з неіржавійної криці, звичайної криці, стопів алюмінію, текстоліту, фторопласту, вініпласту й оргскла. Експериментальні дослідження мають незначну похибку в порівняні з теоретичними показниками. Результати даних досліджень можна використовувати для промислового проєктування розпорошувачів рідини.

Methods and devices for the experimental determination of the parameters of film formation on the static film-forming materials are considered.

82 П. Є. ТРОФИМЕНКО, М. В. НАЙДА, О. В. ХОМЕНКО, А. М. ЛІЦМАН

Namely, the schematic diagrams of experimental installations (stands) for checking and refining some parameters of formation of thin films. Stand No. 1 is intended for investigation of local liquid-flow rates and longitudinal components of film velocities (velocities along the liquid flow). Stand No. 2 is for studying the thickness of film, starting from a few nanometres, and the nature of formation and movement of film surface along the film-forming material. The main parameters of film formation on static film-forming agents include spreading width of film, film thickness, liquid viscosity, surface tension, liquid density. The electrical contact method is used to measure the film thickness. The viscosity of the working fluid is measured with standard capillary viscometers. The surface tension coefficient is also checked by measuring the height of liquid rise in a capillary of known diameter. This method requires a rather thorough preparation of the capillary and gives a large scatter (error) of the measured value. The density of the investigated liquids is measured by a set of standard hydrometers. The high efficiency of film sprayers strongly depends on the listed parameters of film. The experiments used distilled and industrial water, soda solutions of various concentrations, solutions of glycerine, chalk pulp and titanium dioxide suspensions. Surfactants are added to change the surface tension. The liquid flowed out onto various substrates: stainless steel, ordinary steel, aluminium alloys, textolite, fluoroplastic, vinyl plastic, and plexiglass. Experimental studies have a slight error in comparison with theoretical indicators. The results of these studies can be used for industrial design of liquid sprayers, which find their application in many industries (for heat and mass transfer between liquid droplets and gas phase in spray drying, absorption, interfacial reactions, cooling of liquids, gas conditioning and other similar processes).

Ключові слова: параметри плівки рідини, експериментальний стенд, плівкоутворювач, поверхневий натяг, в'язкість.

Key words: liquid-film parameters, experimental stand, film formation, surface tension, viscosity.

(Отримано 13 березня 2021 р.; після доопрацювання — 5 квітня 2021 р.)

1. ВСТУП

У ряді виробництв використовуються плівкові розпорошувачі. Даний тип розпорошувача має дуже широку сферу застосування в харчовій, хемічній, фармацевтичній та інших галузях промисловости для тепло- та масообміну між краплями рідини та газовою фазою в процесах розпорошувальної сушки, абсорбції, проведення міжфазних реакцій, охолодження рідин, кондиціонування газів та в інших подібних процесах [1–6].

Такий широкий спектер використання плівкових розпорошувачів вказує на високу ефективність роботи даного пристрою. Принцип роботи будь-якого дисперґатора рідини (розпорошувача) є наступним: незалежно від конструкції розпорошувача в нього надходить суцільна рідина, а після процесу розпорошення вона знаходиться вже у дисперґованому каплеподібному стані.

Висока ефективність роботи плівкових розпорошувачів сильно залежить від параметрів плівки, яка стікає з кромок розпорошувача; а саме, до основних параметрів плівкоутворення на статичних плівкоутворювачах відносяться: ширина розтікання плівки, товщина плівки, в'язкість рідини, поверхневий натяг, густина рідини.

2. ПРИНЦИПОВІ СХЕМИ ПЛІВКОВИХ РОЗПОРОШУВАЧІВ

Принципові схеми експериментальних установок (стендів) для перевірки й уточнення деяких параметрів формування тонких плівок показано на рис. 1, 2.

Стенд на рисунку 1 призначений для досліджень локальних витрат рідини та поздовжніх складових швидкостей плівки (швидкостей вздовж течії рідини).

Основними елементами стенда по рис. 1 є: резервуар — бак 1 постійного рівня H рідини, у днищі якого розташовано одне або кілька отворів 2 діяметром d, які служать для витікання рідини; пластини-плівкоутворювачі 3 з різних матеріялів, які можуть



Рис. 1. Принципова схема одного зі стендів для міряння локальних витрат рідини в плівках на статичних плівкоутворювачах. 1 - 6ак з рідиною; 2 - 0твір для витікання рідини; 3 - статичний плівкоутворювач; <math>4 і 5 - локальний пробовідбірник і вимірювач витрати рідини.¹



Рис. 2. Принципова схема стенда для контактних досліджень товщини рідкої плівки, а також поверхневих явищ, що відбуваються упродовж формування та руху рідких плівок на пласкому плівкоутворювачі.²

встановлюватися під різними кутами α ; приймач 4 збірника локального витратоміра 5. Наконечник приймача 4 виконаний таким чином, що практично не робить турбулізаційного впливу на лінії течії рідини в плівці; це — прямокутня, загострена на виході трубка зі стінками товщиною у 0,2–0,3 мм.

Ширина розтікання плівки *b* міряється міліметровою лінійкою, яка розташована над плівкою і може переміщатися уздовж течії. Візуальна точність мірянь півширини плівки — близько одного міліметра.

Отвори 2 виконано так, що можуть в процесі досліджень замінюватися. Найчастіше використовуються отвори діяметром у 8-10-11-12-14-16-18-20 мм. Цей вибір розмірів отворів не є випадковим. Саме такі розміри отворів найчастіше вигідно використовувати та використовуються в промисловості для порівняно грубого дисперґування рідин.

На рисунку 2 представлено один зі стендів для вивчення товщини плівки та характеру формування і переміщення поверхні плівки по плівкоутворювачу.

Стенд включає: резервуар постійного рівня рідини, в днищі якого передбачено один або кілька отворів 2, що служать для витікання рідини та початкового формування струменя; плаский змінний плівкоутворювач 3; електроконтактний пристрій — мікрометр 4 з індикаторним пристроєм 5 (міліамперметр змінного струму або спеціяльна електронна інтеґрувальна схема з осцилографом).

У дослідженнях за цією методикою рідини мають бути обов'язково електропровідними; наприклад, це — звичайна вода або розчини речовин, які мають йонну провідність. Стенди на рисунках 1, 2 уможливлюють вивчати характеристики плівкоутворення на пласкій пластинці як поодиноких плівок, так і умови злиття окремих плівок у суцільну плівку.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для міряння товщини плівки h застосовувалася електроконтактна метода [1–9] (рис. 2). Переміщувана по висоті мікрометром 4голка в момент торкання поверхні рідини замикає електричний ланцюг. Після перетворення струму можна виміряти не тільки середню товщину плівки, але і коливні процеси, які виникають на поверхні плівки та супроводжують плівкоутворення.

Локальні витрати рідини уздовж ширини плівки визначалися об'ємною методою за схемою на рис. 1. Потім обчислювалися локальні середні швидкості течії рідини на ділянках плівки за співвідношенням

$$u=\frac{\Delta Q}{hQ\Delta b},$$

де ΔQ — локальна витрата рідини на ділянці плівки; Δb — ширина ділянки, відповідна ширині пробовідбірника 4; h — товщина плівки на даній ділянці.

В'язкість робочої рідини мірялася стандартними капілярними віскозиметрами, такими, як ВПЖ-1, призначеними для визначення кінематичної в'язкости згідно з ГОСТ 33-66. Міряння в'язкости за допомогою віскозиметрів такого типу є найбільш достовірними. Однак методу й апаратуру було вдосконалено.

Прилади використаного типу засновано на використанні Пуазейлевої формули [10–14]

$$V = rac{\pi r^4}{8 \, \mu L} (P_1 - P_2) t$$
 ,

де V — об'єм рідини, що протікає за час t по капіляру радіюсом r і довжиною L під впливом ріжниці тисків $P_1 - P_2$; μ — динамічна в'язкість рідини.

Перепад тисків у встановленому вертикально капілярі висотою (довжиною) L дорівнює $P_1 - P_2 = \rho g L$. Для конкретного віскозиметра радіюс, довжина капіляра L і об'єм V рідини, що протікає через капіляр, постійні. Тоді, позначивши

$$rac{\pi r^4}{8V} g = C_{_k}$$
 ,

знаходимо динамічну та кінематичну в'язкості: $\mu = C_k \rho t \ [\Pi a \cdot c]$ та

 $v = C_k t \left[\mathbf{M}^2 / \mathbf{c} \right].$

В основу вдосконаленої методики міряння поверхневого натягу покладено Ляплясову формулу [10, 11].

$$P = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right).$$

Для сферичної бульбашки, що знаходиться всередині рідини,

$$P=2\sigma/r$$
,

де P — додатковий (Ляплясів) тиск всередині під викривленою поверхнею рідини, σ — коефіцієнт поверхневого натягу, r_1 , r_2 головні радіюси кривини у даній точці поверхні (знаки їх визначаються за правилом: якщо радіюс спрямований всередину бульбашки в рідині, то він позитивний, іншими словами, Ляплясів тиск стискає рідину).

Якщо скляний капіляр розташувати так, щоб він торкався поверхні досліджуваної рідини, і продувати через нього газ, будуть утворюватися бульбашки, тиск в яких залежить від коефіцієнта поверхневого натягу. Якщо цю рідину замінити стандартною, коефіцієнт поверхневого натягу якої відомий, то для неї

$$P_0 = 2\sigma_0/r_0$$

Для одного і того ж капіляра r і r_0 є рівними. Тому для них тиск, що створений різними рідинами, пов'язується залежністю

$$\mathbf{\sigma}=\left(\mathit{P}/\mathit{P}_{0}
ight)\mathbf{\sigma}_{0}$$
 ,

де σ_0 — коефіцієнт поверхневого натягу відомої рідини.

Слід мати на увазі наступне: розмір утвореної бульбашки в загальному випадку залежить від коефіцієнта поверхневого натягу рідини. Тому в якості стандартної треба використовувати рідину, коефіцієнт поверхневого натягу якої добре відомий і не сильно відрізняється від досліджуваної.

Для міряння коефіцієнта поверхневого натягу в посудину з герметичною пробкою заливається досліджувана рідина. Трубкукапіляр пропущено через пробку в рідину. Один кінець капілярної трубки торкається поверхні рідини, а другий — виведений у навколишню атмосферу. Посудину з'єднано з мікроманометром. Якщо у верхній частині посудини дуже повільно створювати розрідження, що міряється мікроманометром, то на кінчику капілярної трубки утворюється та зростає бульбашка повітря. Коли бульбашка зривається, починається утворення наступної і т.д.

Після міряння максимального тиску в посудині для стандарт-

ної та досліджуваної рідин знаходять коефіцієнт поверхневого натягу σ досліджуваної рідини. Частота утворення бульбашок має бути невеликою, щоб виключити вплив інерційности мікроманометра та забезпечити умови утворення бульбашок, які подібні до рівноважних. Практично ця частота не повинна перевищувати 1–2 бульбашки в хвилину.

Коефіцієнт поверхневого натягу перевірявся також методою міряння висоти підйому рідини в капілярі відомого діяметра. Цей спосіб вимагає достатньо ретельної підготовки капіляра та дає великий розкид (похибки) вимірюваної величини.

Густина досліджуваних рідин міряється набором стандартних ареометрів згідно з ГОСТ 1300-57.

У дослідах використовувалися: дистильована та технічна води, содові розчини різної концентрації, розчини гліцерину, пульпи з крейди та суспензій з двоокису титану.

Для зміни поверхневого натягу додавалися поверхнево-активні речовини. Рідина витікала на різні підкладинки: з неіржавійної криці, звичайної криці, стопів алюмінію, текстоліту, фторопласту, вініпласту й оргскла.

Наведемо приклад типових досліджень з формування плівок питної та технічної вод на гладких підкладинках.

Спочатку було досліджено загальні закономірності витікання рідини — витрата та коефіцієнт витрати.

На рисунку 3 представлено експериментальну залежність об'ємної витрати Q технічної води від діяметрів отворів витікання рідини d та напору H для плаского плівкоутворювача, встановленого під кутом $\alpha = 45^{\circ}$ до вертикалі; a = 30 мм — віддаль від місця торкання плівкоутворювача до центру отвору для витікання рідин (рис. 2).

Для адекватного комплексного розв'язання рівнянь руху з завданим напором і коефіцієнтом K_s змішання швидкостей рідини необхідно точно знати коефіцієнт витрати. Тому завжди мають бути проведені міряння реальних коефіцієнтів витрати та, відповідно, коефіцієнтів змішання.

Рисунок 4 дає уявлення про експериментальну ширину b розтікання рідкого струменя в залежності від напору H і діяметра dотвору витікання технічної води для плаского плівкоутворювача, встановленого під кутом $\alpha = 45^{\circ}$.

4. ВИСНОВОК

Порівнюючи результати останніх графіків з теоретично одержаними величинами b, можна переконатися, що вони в межах похибок мірянь збігаються з точністю до 5-7%. Це вказує на те, що експериментально одержані параметри плівок за різних ре-



Рис. 3. Залежність об'ємної витрати Q технічної води від напору H (у мм). $\alpha = 45^{\circ}$. Криві 1-8 відповідають діяметрам отворів витікання рідини, які мають значення 10-12-14-15-16-17-18-20 мм відповідно.³



Рис. 4. Експериментальна залежність ширини b розтікання рідкої плівки від напору H на пласкому плівкоутворювачі, що встановлений під кутом у 45° до вертикалі; a = 30 мм. Криві 1-8 відповідають діяметрам отворів витікання рідини, які мають значення 10-12-14-15-16-17-18-20 мм відповідно.⁴

жимів витікання в межах похибок мірянь не суперечать висновкам з розв'язків застосованих рівнянь. Зокрема, з рисунку 4 видно, що за напору вище 200 мм припиняється помітне розтікання вільного струменя рідини. Цей експериментальний факт треба використовувати для розрахунку промислових статичних плівкоутворювачів, оптимальні напори рідин типу води в яких не перевищують 150–200 мм.

Автори висловлюють подяку МОН України за фінансову підтримку роботи (проєкт «Механізми формування та моделювання структурного стану плівок тугоплавких сполук с прогнозованими механічними характеристиками», реєстр. № 0122U000776).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

- Э. Г. Братута, А. Р. Переселков, Инженерно-физический журнал, 27, № 5: 923 (1974).
- 2. Э. Г. Братута, Диагностика капельных потоков при внешних воздействиях (Киев: Техника: 1987).
- 3. Ю. М. Тананайко, Е. Г. Воронцов, Методы расчета и исследования пленочных процессов (Киев: Техника: 1975).
- М. Викс, А. Даклер, Новый метод измерения распределения размеров капель электропроводной жидкости в двухфазном потоке (Москва: Наука: 1970).
- Э. Г. Братута, Диагностика, расчет и интенсификация процессов с дисперсными газожидкостными потоками в объектах энергетики металлургии и аппаратах защиты окружающей среды (Дис. д-ра техн. наук) (Харьков: ХПИ: 1986).
- 6. Э. Г. Братута, Л. А. Заночкин, Энергетическое машиностроение, **38**: 71 (1984).
- A. V. Khomenko and I. A. Lyashenko, J. Frict. Wear, 31, No. 4: 308 (2010); https://doi.org/10.3103/S1068366610040100
- A. V. Khomenko, N. V. Prodanov, and B. N. J. Persson, Condens. Matter Phys., 16, 33401 (2013); http://www.icmp.lviv.ua/journal/zbirnyk.75/33401/art33401.pdf
- L. S. Metlov, M. M. Myshlyaev, A. V. Khomenko, and I. A. Lyashenko, *Tech. Phys. Lett.*, 38, Iss. 11: 972 (2012); http://dx.doi.org/10.1134/S1063785012110107
- 10. И. В. Савельев, Курс физики. Т. 1 (Москва: Наука: 2008).
- 11. С. Э. Фриш, А. В. Тиморева, *Курс общей физики. Т. 1* (Санкт-Петербург: Лань: 2008).
- 12. P. Trofimenko and M. Naida, Int. Appl. Mech., 53, No. 1: 116 (2017); https://doi.org/10.1007/s1077
- Л. М. Черняк, М. В. Найда, С. Г. Гончарук, П. М. Трактиренко, Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процессах, 2: 54 (2015); https://journals.khnu.km.ua/index.php/MeasComp/issue/download/126/vot tp-2015-2
- 14. P. E. Trofimenko, M. V. Naida, and A. V. Khomenko, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 18, No. 3: 565 (2020); https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2020/3/nano_vol18_iss3_p565 p576_2020.pdf

REFERENCES

- 1. Eh. G. Bratuta and A. R. Pereselkov, *Inzhenerno-Fizicheskiy Zhurnal*, 27, No. 5: 923 (1974) (in Russian).
- Eh. G. Bratuta, Diagnostika Kapel'nykh Potokov pri Vneshnikh Vozdeystviyakh [Diagnostics of Drip Flows under External Influences] (Kiev: Tekhnika: 1987) (in Russian).
- 3. Yu. M. Tananayko and E. G. Vorontsov, *Metody Rashchyota i Issledovaniya Plyonochnykh Protsessov* [Methods of Calculation and Investigation of Film

90 П. Є. ТРОФИМЕНКО, М. В. НАЙДА, О. В. ХОМЕНКО, А. М. ЛІЦМАН

Processes] (Kiev: Tekhnika: 1975) (in Russian).

- 4. M. Wicks and A. E. Dukler, Novyy Metod Izmereniya Raspredeleniya Razmerov Kapel' Elektroprovodnoy Zhidkosti v Dvukhfaznom Potoke [A New Method for Measuring the Size Distribution of Electrically Conductive Liquid Droplets in a Two-Phase Flow] (Moscow: Nauka: 1970) (in Russian).
- 5. Eh. G. Bratuta, Diagnostika, Raschyot i Intensifikatsiya Protsessov s Dispersnymi Gazozhidkostnymi Potokami v Ob'yektakh Ehnergetiki Metallurgii i Apparatakh Zashchity Okruzhayushchey Sredy [Diagnostics, Calculation and Intensification of Processes with Dispersed Gas-Liquid Flows in Energy Facilities of Metallurgy and Environmental Protection Devices] (Thesis of Disser. for Dr. Tekhn. Sci.) (Kharkov: KhPI: 1986) (in Russian).
- 6. Eh. G. Bratuta and L. A. Zanochkin, *Energeticheskoye Mashinostroenie*, 4: 71 (1984) (in Russian).
- A. V. Khomenko and I. A. Lyashenko, J. Frict. Wear, 31, No. 4: 308 (2010); https://doi.org/10.3103/S1068366610040100
- A. V. Khomenko, N. V. Prodanov, and B. N. J. Persson, Condens. Matter Phys., 16: 33401 (2013); http://www.icmp.lviv.ua/journal/zbirnyk.75/33401/art33401.pdf
- L. S. Metlov, M. M. Myshlyaev, A. V. Khomenko, and I. A. Lyashenko, *Tech. Phys. Lett.*, 38, Iss. 11: 972 (2012); http://dx.doi.org/10.1134/S1063785012110107
- 10. I. V. Savel'ev, *Kurs Fiziki* [Physics Course]. *Vol. 1* (Moscow: Nauka: 2008) (in Russian).
- 11. S. Eh. Frish and A. V. Timoreva, *Kurs Obshchej Fiziki* [General Physics Course]. *Vol. 1* (St. Petersburg: Lan': 2008) (in Russian).
- 12. P. Trofimenko and M. Naida, Int. Appl. Mech., 53, No. 1: 116 (2017); https://doi.org/10.1007/s1077
- L. M. Chernyak, M. V. Naida, S. G. Goncharuk, and P. M. Traktirenko, *Vymiryuval'na ta Obchyslyuval'na Tekhnika v Tekhnologichnykh Protsesakh*, 2: 54 (2015) (in Russian).
- 14. P. E. Trofimenko, M. V. Naida, and A. V. Khomenko, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 18, No. 3: 565 (2020) (in Ukrainian); https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2020/3/nano_vol18_iss3_p565 p576_2020.pdf

Sumy State University, 2, Rimsky-Korsakov Str., UA- 40007 Sumy, Ukraine

¹ Fig. 1. Schematic diagram of one of the stands for measuring local fluid flow in films on static film formers. 1—tank with liquid; 2—hole for fluid leakage; 3—static film former; 4 and 5—local sampler and liquid flow meter. ² Fig. 2. Schematic diagram of the stand for contact studies of the thickness of the liquid

 2 Fig. 2. Schematic diagram of the stand for contact studies of the thickness of the liquid film as well as surface phenomena, which occur during the formation and movement of liquid films on a flat film former.

³ Fig. 3. The dependence of the volume flow Q of technical water on the pressure head H (in mm). $\alpha = 45^{\circ}$. Curves 1-8 are corresponding to the diameters of the fluid outlets, which have values of 10-12-14-15-16-17-18-20 mm, respectively.

⁴ Fig. 4. Experimental dependence of the width b of the liquid film on the pressure head H on a flat film former, set at an angle of 45° to the vertical; a = 30 mm. Curves 1-8 are corresponding to the diameters of the fluid outlets, which have values of 10-12-14-15-16-17-18-20 mm, respectively.
PACS numbers: 61.05.cp, 61.72.Ff, 61.72.Mm, 68.35.Ct, 68.37.Ps, 68.55. J-, 81.15.Cd

Surface Morphology of Y₂O₃:Eu Thin Films at Different Activator Concentrations

O. M. Bordun¹, I. O. Bordun¹, I. M. Kofliuk¹, I. Yo. Kukharskyy¹, I. I. Medvid¹, Zh. Ya. Tsapovska¹, and D. S. Leonov²

¹Ivan Franko National University of Lviv, 1, Universytets'ka Str., UA-79000 Lviv, Ukraine ²Technical Centre, N.A.S. of Ukraine, 13, Pokrovs'ka Str., UA-04070 Kyiv, Ukraine

Atomic force microscopy is used to study the surface morphology of thin Y_2O_3 :Eu films obtained by the radio-frequency ion-plasma sputtering with an activator concentration of 1.0, 2.5, and 5 mol.%. Based on the analysis of the obtained results, an almost linear dependence of the sizes of surface structures on the value of the activator concentration and a superlinear increase in both the root-mean-square surface roughness and the average distance between grains are revealed. The obtained results are discussed.

Методою атомно-силової мікроскопії (АСМ) досліджено морфологію поверхні тонких плівок Y_2O_3 :Еu, одержаних методою високочастотного (ВЧ) йонно-плазмового розпорошення, з концентрацією активатора у 1,0, 2,5 та 5 мол.%. На основі аналізи одержаних результатів встановлено практично лінійну залежність розмірів поверхневих структур від величини концентрації активатора та надлінійне зростання середньоквадратичної шерсткости поверхні та середньої віддалі між зернами. Проведено обговорення одержаних результатів.

Key words: yttrium oxide, activator, thin films, nanocrystallites.

Ключові слова: оксид Ітрію, активатор, тонкі плівки, нанокристаліти.

(Received 1 February, 2022)

1. INTRODUCTION

Today, the wide interest of researchers in the study of metal-oxide

films is due to the prospects for their practical application in instrument engineering, optoelectronics, and information display devices.

Among thin films, considerable attention is paid to the study of thin Y_2O_3 films activated by rare earth ions (REIs). In this regard, Y_2O_3 :Eu³⁺, a highly efficient phosphor emitting in the red region of the optical spectrum, is the most widely studied [1–3]. Due to the linear dependence of the glow brightness on the current density and excitation energy, the Y_2O_3 :Eu phosphor is widely used as a red component of projection televisions, in the creation of flat vacuum fluorescent displays (VFDs) and field emission displays (FEDs) [4–6].

An analysis of the dimensional, morphological, and structural characteristics of thin Y_2O_3 films indicates that they are largely determined by the methods and conditions of preparation and subsequent technological methods [7–9]. This one determines the study of the surface morphology of thin Y_2O_3 :Eu films obtained by RF ion-plasma sputtering, which is considered optimal for the preparation of the semiconductor and dielectric films [10].



Fig. 1. AFM image of sections of the Y_2O_3 :Eu film in the topography mode at activator concentration of 1.0 mol.% (*a*), 2.5 mol.% (*b*), and 5 mol.% (*c*).

2. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

We studied thin Y_2O_3 :Eu³⁺ films with a thickness of $0.2-1.0 \ \mu m$ obtained by RF ion-plasma sputtering on fused quartz υ -SiO₂ substrates. RF sputtering was carried out in an argon atmosphere in a system using the magnetic field of external solenoids for compression and additional ionization of the plasma column. The feedstock was Y_2O_3 'UTO-U' brand and Eu₂O₃ 'oc.ч.' brand. The activator concentration was of 1, 2.5, and 5 mol.%. After the films were deposited, they were heat-treated in air at a temperature of 950–1000°C.

The structure and phase composition of the obtained films were studied by x-ray diffraction analysis (Shimadzu XDR-600). X-ray diffraction studies showed the presence of a polycrystalline structure with a predominant orientation in the (222) plane. The shape of the obtained diffraction patterns is practically similar to the diffraction patterns of pure Y_2O_3 films, which we presented in [11]. All diffraction maxima are identified according to the selection rules and belong to the space group $T_h^7 = I_a^3$ that indicates the cubic structure of the obtained films.

The surface morphology of thin films was studied using a 'Solver P47 PRO' atomic force microscope (AFM). The 'Image Analysis 2' software package was used to calculate the surface morphology parameters. The topography of the samples was quantitatively characterized by the root-mean-square roughness R_q determined from AFM data for areas of the same size (2000×2000 nm). The same scans were used to analyse grain sizes and their surface concentration.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Characteristic micrographs of the surface of Y_2O_3 :Eu films with different activator concentrations are shown in Fig. 1.The characteristic parameters of these thin Y_2O_3 :Eu films are given in Table. As can be seen from the results obtained, the concentration of the activator has a significant effect on the size of crystalline grains and

Devenator	Activator (Eu^{3+}) concentration		
Farameter	1.0 mol.%	2.5 mol.%	5.0 mol.%
The average grain diameter d , nm	15.7	63.1	196.0
Mean square roughness R_q , nm	0.7	5.7	34.1
The average distance between grains <i>D</i> , nm	29	84	257
Grain concentration N , μm^{-2}	65	35	13

TABLE. Surface morphology parameters of thin Y₂O₃:Eu films.

the surface roughness of films.

The results obtained show that, with an increase in the concentration of the Eu^{3+} activator in thin Y_2O_3 films, a superlinear increase in the root-mean-square (RMS) roughness of film surface is observed (Fig. 2).

According to [12], the value of R_q may depend on the size of the scanning area. However, in our case, the root-mean-square roughness is much smaller than the linear size of the scanning zone (2000×2000 nm), and, therefore, according to [13], the value of R_q saturates, and it practically does not change.

With an increase in the activator concentration in thin Y_2O_3 :Eu films, the sizes of crystalline grains, which form the film, increase, while their surface concentration (the number of grains on the sur-



Fig. 2. RMS surface roughness of thin Y_2O_3 :Eu films as a function of activator concentration.



Fig. 3. Average grain size (1), average distance between grains (2), and surface concentration of grains (3) depending on the activator concentration in thin Y_2O_3 :Eu films.

face per unit area) decreases (Fig. 3). In this case, within the studied concentration range, the sizes of crystalline grains increase almost linearly with an increase in the concentration of the activator.

Based on the results of [14], to calculate the average distance D between grains on a flat surface, we use the relation

$$D = 0.5 N^{-1/2}, \tag{1}$$

where N is the concentration of grains.

As can be seen from Fig. 3, as the grain concentration decreases, the value of D increases. In this case, the average distance between grains always exceeds their size. According to Fig. 3, the growth of D in a given range of activator concentrations is characterized by a linear dependence.

A fairly rapid decrease in the grain concentration N and, simultaneously, a rapid increase in grain size indicate the presence of certain processes caused by an increase in the concentration of the activator. Among them, the most probable ones are the transition of the surface into a nanostructured state (recrystallization and crystallization of the surface layer) and the simultaneous removal of small globules located between large grains.

4. CONCLUSIONS

It has been established that, during RF ion-plasma sputtering of thin Y_2O_3 :Eu films with an activator concentration in the range of 1.0-5.0 mol.%, polycrystalline films consisting of nanometre grains are formed. AFM studies of the surface morphology of films obtained by the AFM method revealed an almost linear dependence of the sizes of surface structures on the concentration of the activator in the studied concentration range. At the same time, a superlinear increase in both the root-mean-square surface roughness and the average distance between grains is observed with increasing concentration of the activator.

REFERENCES

- N. Harada, A. Ferrier, D. Serrano, M. Persechino, E. Briand, R. Bachelet, I. Vickridge, J. J. Ganem, Ph. Goldner, and A. Tallaire, *J. Appl. Phys.*, 128, No. 5: 055304 (2020); https://doi.org/10.1063/5.0010833
- F. C. B. Martins, E. Firmino, L. S. Oliveira, N. O. Dantas, A. C. Almeida Silva, H. P. Barbosa, T. K. L. Rezende, M. Sousa Goes, M. A. Coutos dos Santos, L. F. Cappa de Oliveira, and J. L. Ferrari, *Mater. Chem. Phys.*, 277: 125498 (2022); https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125498
- 3. M. Scarafagio, A. Tallaire, K.-J. Tielrooij, D. Cano, A. Grishin, M.-

H. Chavanne, F. H. L. Koppens, A. Ringuedé, M. Cassir, D. Serrano, P. Goldner, and A. Ferrier, J. Phys. Chem. C, 123, No. 21: 13354 (2019); https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02597

- 4. J. Rosa, M. J. Heikkilä, M. Sirkiä, and S. Merdes, *Materials*, 14, No. 6: 1505 (2021); https://doi.org/10.3390/ma14061505
- O. M. Bordun, I. O. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, Zh. Ya. Tsapovska, and M. V. Partyka, J. Appl. Spectroscopy, 84, No. 6: 1072 (2018); https://doi.org/10.1007/s10812-018-0589-5
- H. M. Abdelaal, A. Tawfik, and A. Shaikjee, *Mater. Chem. Phys.*, 242: 122530 (2020); https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122530
- 7. O. M. Bordun and I. M. Bordun, *Optika i Spektroskopiya*, 88, No. 5: 775 (1997) (in Russian).
- 8. Hai Guo and Yan Min Qiao, *Optical Materials*, **31**, No. 4: 583 (2009); https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.06.011
- O. M. Bordun, B. O. Bordun, I. M. Kofliuk, I. Yo. Kukharskyy,
 I. I. Medvid, and M. V. Protsak, Proceedings. 2021 IEEE XIIth International Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT) (May 19-21, 2021, Lviv), p. 33.
- E. V. Berlin and L. A. Seydman, *Ionno-Plazmennyye Protsessy v Tonkoplyonochnoy Tekhnologii* [Ion-Plasma Processes in Thin Film Technology] (Moscow: Tekhnosfera: 2010) (in Russian).
- O. M. Bordun, I. O. Bordun, and I. Yo. Kukharskyy, J. Appl. Spectroscopy, 82, No. 3: 390 (2015); https://doi.org/10.1007/s10812-015-0118-8
- G. W. Collins, S. A. Letts, E. M. Fearon, R. L. McEachern, and T. P. Bernat, *Phys. Rev. Lett.*, **73**, No. 5: 708 (1994); https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.73.708
- 13. P. A. Arutyunov, A. L. Tolstikhina, and V. N. Demidov, Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostika Materialov, 65, No. 9: 27 (1999) (in Russian).
- A. V. Mitrofanov, O. V. Karban, A. Sugonyako, and M. Lubomska, J. Synch. Investig., 3: 519 (2009); https://doi.org/10.1134/S1027451009040065

PACS numbers: 61.72.Lk, 61.72.Qq, 62.20.mt, 62.23.Pq, 81.05.Je, 81.15.Rs, 81.65.Lp

Нанорозмірні структури детонаційних металокерамічних покриттів системи Ni-Cr-Fe-B-Si

О. М. Берднікова, Ю. М. Тюрін, О. В. Колісніченко, О. С. Кушнарьова, Є. В. Половецький, Є. П. Тітков, Л. Т. Єремеєва

Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, вул. Казимира Малевича, 11, 03150 Київ, Україна

Композиційні металокерамічні покриття широко використовуються для підвищення надійности та довговічности виробів, експлуатаційні характеристики яких визначаються властивостями їхніх робочих поверхонь і уможливлюють використовувати їх для роботи в екстремальних умовах (високі температура та тиск, інтенсивний знос, знакозмінні навантаження тощо). Перспективним способом підвищення експлуатаційних властивостей і довговічности виробів є нанесення на їхні поверхні функціональних покриттів методою багатокамерного детонаційного напорошення, технологію й обладнання для якого розроблено в Інституті електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України. Характерною особливістю структури, що формується при високошвидкісних режимах детонаційного напорошення на різні матеріяли (криця, мідь, алюміній, титан) композиційних покриттів різних систем (Al₂O₃-Al/Ti, ZrSiO₄, WC-Co-Cr, Cr₃C₂-NiCr, Cr₃C₂-TaC-NiCr) є наявність фраґментованої субструктури та наночастинок зміцнювальних фаз. Утворення наноструктурного стану сприяє підвищенню міцности, в'язкости руйнування та тріщиностійкости таких покриттів. Поширеним напрямом застосування детонаційної методи одержання функціональних покриттів є напорошення стопів на основі системи Ni-Cr для підвищення стійкости проти зносу виробів, що працюють в умовах високих температур і хемічно активних середовищ. Метою роботи є встановлення закономірностей формування структурнофазового складу та його впливу на міцність і тріщиностійкість детонаційних металокерамічних покриттів системи Ni-Cr-Fe-B-Si. Дослідження структурно-фазового стану покриттів проводили із застосуванням методичного підходу, що включає світлову, сканувальну та трансмісійну електронні мікроскопії, рентґеноструктурну фазову аналізу. Вихідний порошок складається з твердого розчину на основі ніклю та хрому, що містить боридні, силіцидні та карбідні фази в чистому вигляді, а також інтерметаліди та карбобориди в невеликих кількостях. Значних відмінностей фазового складу між покриттями, напорошеними на різних

97

режимах, не виявлено. Виявлено наявність фаз твердого розчину на основі Ni-Cr, боридів ніклю та хрому, в невеликій кількості силіциду ніклю та карбіду хрому. Встановлено, що збільшення тепловкладення та фракції порошку забезпечує формування найбільшого за товщиною покриття з максимальною часткою лямелей із збільшенням мікротвердости та з мінімальною пористістю, формування дисперсної за розмірами субструктури із рівномірним розподілом наночастинок фаз і безґрадієнтним рівнем густини дислокацій. З'ясовано взаємозв'язок структури з властивостями міцности, рівнем локальних внутрішніх напружень і локалізованої деформації, що формуються у покриттях. Встановлено, що високий рівень міцности та тріщиностійкість покриттів забезпечуються за рахунок дрібнозернистої зеренної та субзеренної структур за рівномірного розподілу зміцнювальних фаз і дислокаційної густини. Показано, що високі швидкості детонаційного напорошення зумовлюють утворення наноструктурного стану у покриттях, що підвищує їхню міцність і тріщиностійкість. Формування субструктури та наночастинок фаз з рівномірним розподілом їх у матриці покриттів сприяє підвищенню субструктурного та дисперсійного зміцнення. Безґрадієнтний розподіл густини дислокацій із формуванням подрібненої структури запобігає утворенню концентраторів локальних внутрішніх напружень і зон локалізації деформації в одержаних покриттях.

Metal-ceramic composite coatings are widely used to improve the reliability and durability of the products, whose operational properties are determined by the properties of their working surfaces. It allows using them in extreme conditions like high temperature and pressure, intensive wear, alternating loads, etc. A promising way to improve the performance properties and durability of products is the application of functional coatings on their surface by multichamber detonation spraying, technology and equipment for which were developed at the Paton Electric Welding Institute of the N.A.S. of Ukraine. A characteristic feature of the structure formed by high-speed modes of detonation spraying of various materials (Al₂O₃-Al/Ti, ZrSiO₄, WC-Co-Cr, Cr₃C₂-NiCr, Cr₃C₂-TaC-NiCr) on various substrates (steel, copper, aluminium, titanium) is the presence of the fragmented substructure and nanoparticles of hardening phases. The formation of the nanostructures increases strength, toughness and fracture toughness of coatings. One of the areas of application of the multichamber detonation technique is spraying of the alloys based on the Ni-Cr system to increase the wear resistance of products operating in high temperatures and chemically active environments. The goal of this work is to establish the patterns of formation of the structural-phase composition of detonation metal-ceramic coatings of the Ni-Cr-Fe-B-Si system and its influence on the strength and crack resistance. Studies of the coatings are performed using a methodological approach that includes light, scanning and transmission electron microscopies and x-ray diffraction phase analysis. The sprayed powder consists of a solid solution based on nickel and chromium containing the boride, silicide and carbide phases in pure form, as well as intermetallides and carboborides in small quantities. Significant differences in phase composition between coatings spraved on different modes are not detected. The presence of solid solution phases based on

98

Ni-Cr, nickel and chromium borides, as well as small amounts of nickel silicide and chromium carbide is revealed. As established, the increase in heat input and powder size provides the formation of the largest coating thickness with the maximum proportion of lamellae with increasing microhardness and minimum porosity, formation of dispersed substructure with uniform distribution of phase nanoparticles and gradient-free dislocation density. The correlation between the structure and properties of strength, level of local inner stress and localized deformation formed in the coatings is established. A high level of strength and crack resistance of coatings are provided by the fine-grained grain and subgrain structures with uniform distribution of reinforcing phases and dislocation density. It is shown that high speeds of detonation spraying cause the formation of a nanostructured state in coatings, which increases their strength and crack resistance. The formation of the substructure and nanoparticles of the phases with their uniform distribution in the matrix of coatings contributes to the increase of substructural and dispersion hardening. The gradient-free distribution of dislocation densities during the formation of the dispersed structure prevents the formation of concentrators of local internal stress and zones of deformation localization in the coatings.

Ключові слова: металокерамічні покриття, детонаційне напорошення, мікроструктура, наночастинки фаз, густина дислокацій, міцність, тріщиностійкість.

Key words: metal-ceramic coatings, detonation spraying, microstructure, phase nanoparticles, dislocation density, strength, crack resistance.

(Отримано 8 квітня 2021 р.; після доопрацювання — 16 квітня 2021 р.)

1. ВСТУП

Актуальним завданням сучасної промисловости є підвищення надійности та довговічности виробів, експлуатаційні характеристики яких визначаються властивостями їхніх робочих поверхонь і уможливлюють використання їх для роботи в екстремальних умовах (високі температура та тиск, інтенсивний знос тертям, знакозмінні навантаження тощо). Одним з найпоширеніших і перспективних способів підвищення експлуатаційних властивостей і довговічности виробів є нанесення на їхні поверхні функціональних покриттів [1-6]. Найбільш передовими та динамічно розвиваними технологіями вважаються методи високошвидкісного газополуменевого напорошення, плазмового напорошення покриттів, а також лазерні та гібридні технології [7–11]. Завдяки дуже високій якості одержуваних покриттів і продуктивності процесів вони в ряді випадків витіснили інші поширені технології нанесення покриттів. Альтернативою даним методам є метода багатокамерного детонаційного напорошення, технологію й обладнання для якого було розроблено в Інституті електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України [12, 13].

Методою багатокамерного детонаційного напорошення на різні матеріяли (криця, мідь, алюміній, титан) було одержано цілий ряд композиційних покриттів (Al₂O₃-Al/Ti, ZrSiO₄, WC-Co-Cr, Cr₃C₂–NiCr, Cr₃C₂–TaC–NiCr) [14–16]. Дослідженнями одержаних покриттів було встановлено вплив технологічних режимів напорошення на структурно-фазові зміни у поверхнях, яких оброблено. За різних режимів оброблення у поверхневих шарах було встановлено зміни: мікротвердости, об'ємної частки фазового складу, розмірів дисперсних фаз, зеренної та субзеренної структур, характеру розподілу густини дислокацій. З'ясовано, що за відповідної зміни режимів детонаційного напорошення змінюється співвідношення мікротвердости, об'ємної частки пор, фазового складу, розподілу дисперсних фаз, зеренної, субзеренної й дислокаційної структур та ін. Встановлено взаємозв'язок структури з механічними властивостями цих покриттів, рівнем локальних внутрішніх напружень і локалізованої деформації, що формуються. Встановлено, що високий рівень механічних властивостей і тріщиностійкість нових покриттів забезпечуються за рахунок оптимального структурно-фазового складу: дрібнозернистої зеренної та субзеренної структур за рівномірного розподілу зміцнювальних фаз і дислокаційної густини. Підвищенню тріщиностійкости покриттів сприяє відсутність протяжних структурних зон дислокаційних скупчень-концентраторів локальних внутрішніх напружень. Аналітичними оцінками встановлено внесок всіх структурних параметрів у зміну міцности та тріщиностійкости досліджуваних покриттів. Показано, що найбільший внесок в інтеґральне зміцнення покриттів вносять: дисперсні частинки фазових виділень (дисперсійне зміцнення за Орованом) у матриці покриттів, формування субструктури (субзеренне зміцнення) за рівномірного розподілу густини дислокацій (дислокаційне зміцнення).

Характерною особливістю структури, що формується при високошвидкісних режимах детонаційного напорошення, є значне подрібнення структурних складових, наявність фраґментованої субструктури розміром у 80-300 нм. Структура покриттів характеризується наявністю наночастинок зміцнювальних фаз. Розмір наночастинок фаз, рівномірно розподілених по всьому об'єму структури, становить 10-100 нм. Утворення наноструктурного стану у таких покриттях сприяє підвищенню міцности, в'язкости руйнування та тріщиностійкости [14, 15, 17].

Поширеним напрямом застосування детонаційної методи одержання функціональних покриттів є напорошення стопів на основі системи Ni–Cr для підвищення стійкости проти зносу виробів, що працюють в умовах високих температур і хемічно активних середовищ. Такі стопи мають високі міцність і корозійну стійкість за рахунок вмісту значної кількости Хрому, а наявність Бору, Силіцію та Карбону приводить до утворення фазових складових з рівнем твердости, що забезпечує високі показники зносостійкости таких покриттів [18]. Однак на даний момент недостатньо достовірної й однозначної інформації про вплив різних технологічних параметрів на структурно-фазовий стан напорошених таким чином покриттів. Метою даної роботи була оцінка впливу параметрів технологічних режимів детонаційного напорошення на структурнофазовий склад покриттів з порошку самофлюсувального ніклевого стопу системи Ni–Cr–Fe–B–Si. Метою роботи є також встановлення закономірностей формування структурно-фазового складу та його впливу на міцність і тріщиностійкість детонаційних металокерамічних покриттів системи Ni–Cr–Fe–B–Si.

2. МАТЕРІЯЛИ І МЕТОДИКИ

2.1. Матеріяли досліджень

Для напорошення покриттів застосовували розпорошений порошок системи Ni-Cr-Fe-B-Si (ТУ 48-4206-156-82) наступного хемічного складу (%): Ni — основа, 10-14 Cr, 5-7 Fe, 2,0-2,3 B, 2,0-3,2 Si, 0,5 C. Зовнішній вигляд порошку наведено на рис. 1, a.

2.2. Технологія

Поверхні зразків попередньо піддавали піскоструминному обробленню з метою видалення оксидної плівки, розвитку поверхні та, відповідно, поліпшення адгезійної міцности покриття. Рівень тепловкладення при напорошенні (режими І–ІІІ) змінювався за рахунок варіювання наступних технологічних параметрів: співвідношення довжина/діяметер ствола гармати (l/d, мм) і розмірів частинок ($d_{\rm dp}$, мкм) використовуваного порошку. І режим: l/d = 300/16 мм, $d_{\rm dp} < 40$ мкм; ІІ режим: l/d = 330/20 мм, $d_{\rm dp} < 40$ мкм; ІІІ режим: l/d = 330/20 мм.

2.2. Методики експерименту

Дослідження структурно-фазового стану покриттів проводили із застосуванням методичного підходу, що включає світлову (мікроскопи Versamet-2 і Neophot-32), сканувальну (мікроскоп SEM-515 фірми «Philips», Нідерланди) та трансмісійну електронні мікроскопії (мікроскоп JEM-200CX фірми «JEOL» із пришвидшувальною напругою у 200 кВ, Японія), рентґеноструктурну фазову



Рис. 1. Зовнішній вигляд порошку (a, ×1010) і характерна мікроструктура покриттів, яких одержано за різних режимів: δ — режим I; s — режим II; c — режим III (×800).¹

аналізу (ДРОН-УМ1 у монохроматичному Си K_{α} -випроміненні), методи кількісної металографії для визначення параметрів структури, кількісні методи визначення густини дислокацій та оцінки розміру дисперсних фаз, методи оцінки розподілу хемічних елементів і статистичної обробки результатів. В результаті проведеної роботи було одержано експериментальні дані про структурно-фазовий стан покриттів, напорошених за різних режимів.

3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Структурно-фазовий склад покриттів

Як відомо [4, 17], якість металічних покриттів тим ліпше, чим нижче в них вміст нерозтоплених частинок і вище об'ємна частка лямелей, сформованих розтопленими та/або пластифікованими частинками порошку. Висока частка лямелей сприяє хорошим когезії й адгезії одержаних покриттів. Підвищення об'ємної частки нерозтоплених частинок, які в процесі напорошення зазвичай розташовуються на периферії двофазного потоку «порошок-газ», призводить до порушення контактних процесів взаємодії частинок між собою та з поверхнею основи, що істотно погіршує якість покриттів.

На першому етапі експериментальних досліджень було вивчено структурно-фазовий склад покриттів. Встановлено, що напорошення з використанням режиму І приводить до формування покриттів товщиною до 125 мкм з інтеґральною мікротвердістю HV0,05 = 3620-4410 МПа (рис. 1, σ , рис. 2). Об'ємна частка лямелей у покриттях складає 65% із 25% нерозтоплених частинок і 10% інших структурних складових. Пористість покриттів — на рівні 2,8-3,0%.

Із збільшенням тепловкладення за рахунок зміни співвідношення довжини до діяметра ствола гармати до l/d = 330/20 мм (режим II) формуються покриття товщиною до 250 мкм (рис. 1, *в*) при HV0,5 = 3620-4730 МПа (рис. 2), що на 10% вище, ніж за режиму І. Об'ємна частка лямелей у покриттях складає 70% із 20% нерозтоплених частинок і 10% інших структурних складових. Пористість покриттів у групі II зменшується у 2 рази порівняно з покриттями групи І (складає 1,0–1,5%).

Використання порошку системи Ni-Cr-Fe-B-Si фракційного складу $d_{\phi p} = 40-63$ мкм за режиму III приводить до формування покриттів товщиною до 325 мкм (рис. 1, *г*) при HV0,5 = 3810-5930 МПа (рис. 2), що на 25% вище, ніж за режимів І і II. Об'ємна частка лямелей у покриттях складає 75% із 15% нерозтоплених частинок і 10% інших структурних складових. Пористість покриттів є мінімальною та знаходиться на рівні 0,8–1,0%.

Методою рентґеноструктурної фазової аналізи встановлено, що вихідний порошок складається з твердого розчину на основі ніклю та хрому, що містить боридні, силіцидні та карбідні фази в



Рис. 2. Зміна мікротвердости по товщині покриттів, що одержано за режимів І–III; Δ — межа покриття-основа.²

чистому вигляді, а також інтерметаліди та карбобориди в невеликих кількостях. На рентґенограмах покриттів, напорошених за режимів I–III виявлено наявність наступних фаз: твердого розчину на основі Ni–Cr, боридів ніклю (Ni₃B) і хрому (CrB, Cr₅B₅), в невеликій кількості силіциду ніклю (Ni₅Si₂) та карбіду хрому (Cr₇C₃). Значних відмінностей фазового складу між покриттями напорошених за режимів I–III не виявлено.

Дослідженнями хемічного складу покриттів показано, що лямелі та нерозтоплені частинки є багатокомпонентним розчином на основі ніклю, що складається з (%): 79–83 Ni, 7,9–11,3 Cr, 5,1-7,2 Fe, 2,0–2,3 Si. Виявлено також незначний вміст евтектик на основі карбідів і силіцидів наступного хемічного складу (%): 31-53 Ni, 36,5-60 Cr, 1,0-2,7 Si, 6,9-8,5 C.

Таким чином, дослідженнями структурно-фазового складу покриттів системи Ni-Cr-Fe-B-Si встановлено, що збільшення тепловкладення та фракції порошку (режим III) забезпечує: формування найбільшого за товщиною покриття з максимальною часткою лямелей, збільшення мікротвердости, мінімальну пористість.

3.2. Дослідження тонкої структури покриттів

На другому етапі роботи виконано детальні електронномікроскопічні дослідження особливостей структури покриттів (режими І і ІІІ) методою ТЕМ: густини та характеру розподілу дислокацій (ρ) у структурних складових, характеру субструктури, розміру та розподілу частинок фазових виділень тощо.

В покритті, що одержано за режиму III, розміри наночастинок фаз — 10-30 нм (рис. 3, *a*, *б*). Віддаль між нанофазами у 20-50 нм характеризує рівномірний розподіл їх у матриці покриття. В покритті формується субструктура розміром у 200-400 нм (рис. 3, *в*, *г*). Густина дислокацій (ρ) у покритті $\rho(\Pi) = (3-4) \cdot 10^{10}$ см⁻², на лінії стоплення $\rho(\Pi/C) = (5-6) \cdot 10^{10}$ см⁻² за рівномірного розподілу дислокацій як по межах, так і в об'ємі структурних складових (табл. 1).

В покритті, що одержано за режиму I, розміри наночастинок фаз — 10-60 нм за міжчастинкових віддалях у 20-100 нм (рис. 3, ∂). Розмір субзерен складає 400-800 нм (рис. 3, *e*). Густині дислокацій (ρ) у покритті за режиму I характерні ґрадієнти від $\rho(\Pi) = (2-3) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ до $\rho(\Pi) = (6-7) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (табл. 1). На лінії стоплення $\rho(\Pi/C) = (6-7) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Таким чином, дослідженнями тонкої структури покриттів системи Ni-Cr-Fe-B-Si встановлено, що із збільшенням тепловкладення (режим III) формується більш дисперсна за розмірами субструктура покриття із рівномірним розподілом наночастинок фаз і безґрадієнтним рівнем густини дислокацій. Це забезпечує одержа-



Рис. 3. Наночастинки фаз (*a*, *б*, *в*, *д*) і субструктура (*в*, *г*, *e*) покриттів, яких одержано за різних режимів детонаційного напорошення: *a*, *б*, *в*, *г* — режим III; *д*, *e* — режим I (*a*-*д*, ×50000; *e*, ×30000).³

ний рівномірний рівень міцности та тріщиностійкість покриттів.

Найбільші ґрадієнти по дислокаційній густині в об'ємі покриття та з переходом до лінії стоплення, що призводитимуть до нерівномірного рівня механічних властивостей металу, підвищення локальних внутрішніх напружень і, відповідно, пониження тріщиностійкости характерні для покриття одержано за режиму І.

3.3. Аналітичні оцінки структурного зміцнення та локальних внутрішніх напружень

Наступним етапом у роботі було експериментально-аналітичне

Параметри тонкої структури	Режим			
	Ι	III		
<i>d</i> _с , нм	400-800	200 - 400		
$d_{ m q}$, нм	10-60	10 - 30		
λч, нм	20-100	20 - 50		
ρ (покриття), см ⁻²	$(2-3)\cdot 10^{10}/(6-7)\cdot 10^{10}$	$(3-4) \cdot 10^{10}$		
ρ (лінія стоплення), см ⁻²	$(6-7) \cdot 10^{10}$	$(5-6) \cdot 10^{10}$		
Зміцнення				
Зеренне (Δσ ₃), МПа	72-102	102 - 145		
Субзеренне (Δσ _с), МПа	188 - 375	375 - 750		
Дислокаційне (∆σ _д), МПа	187 - 349	229 - 323		
Дисперсійне (Δσ _{д.ч.}), МПа	848-1010	1304 - 1640		
Σ $\Delta \sigma_{\rm T}$, ΜΠa	1295 - 1836	2010 - 2858		

ТАБЛИЦЯ 1. Параметри тонкої структури та показники структурного зміцнення матеріялу покриттів.⁴

дослідження впливу структури на властивості покриттів, а саме, міцність (табл. 1) і тріщиностійкість (табл. 2).

Згідно з [11, 16, 19, 20] було виконано аналітичну оцінку міцности ($\Sigma\Delta\sigma_{\rm r}$) покриттів з урахуванням внеску кожного з структурних параметрів: розмірів зерен (D_3), субзерен (d_c), субструктури (h_p), густини дислокацій (ρ), розмірів дисперсних фаз (d_q) і віддалей між ними (λ_q) (табл. 1). Було вивчено диференціяльний внесок структурних складових у зміну величини основних видів структурного зміцнення: зеренного ($\Delta\sigma_3$), субзеренного ($\Delta\sigma_c$), дислокаційного ($\Delta\sigma_{\pi}$), дисперсійного ($\Delta\sigma_{\pi,3}$) (табл. 1).

Також було проведено розрахунок рівня локальних внутрішніх напружень ($\tau_{\rm BH}$) і локалізованої деформації (ε_n) на основі реальних картин розподілу густини дислокацій (ρ), а саме, виявлення зон концентраторів тріщиноутворення. Ґрунтуючись на дислокаційних механізмах зародження тріщин, крихке руйнування пов'язують з виникненням високого рівня локальних напружень у місцях дислокаційних скупчень, що формує концентратор напружень у вершині дислокаційного скупчення [20–26]. Оцінка рівня $\tau_{\rm BH}$ в залежності від структурних чинників визначалася за густиною та розподілом дислокацій відомою залежністю [21]: $\tau_{\rm BH} = Gbh\rho/\pi(1-\nu)$, де G — модуль зсуву, **b** — Бюрґерсів вектор, h — товщина фолії (2·10⁻⁵ см), ν — Пуассонів коефіцієнт, ρ густина дислокацій.

Величину ε_{π} визначали за Конрадовою залежністю [22]: $\varepsilon_{\pi} = \alpha_1 \rho b S$, де α_1 — коефіцієнт, що пов'язує деформацію розтягування із зсувною деформацією та дорівнює 1,4, ρ — густина дис-

Параметер	Режим		
	I	III	
$τ_{\rm BH}$ (min), MΠa	490-731	731 - 975	
$τ_{\rm BH}$ (max), MΠa	1464 - 1708	1220 - 1464	
ε, %	5 - 20	1 - 5	

ТАБЛИЦЯ 2. Локальні внутрішні напруження та мікродеформації.⁵

локацій, S — середня віддаль переміщення дислокацій у процесі навантаження, яка, згідно з дослідженнями ТЕМ, відповідає параметрам субструктури [21].

У результаті виконаних аналітичних оцінок зміни зміцнення встановлено наступне. Максимальний внесок у $\Sigma \Delta \sigma_{\rm r}$ дає дисперсійне зміцнення ($\Delta \sigma_{\rm d.3.}$) для обох режимів напорошення (табл. 1). Зі збільшенням тепловкладення (режим III) помітно збільшується рівень $\Delta \sigma_{\rm C}$ та $\Delta \sigma_{\rm d.3.}$ і, відповідно, $\Sigma \Delta \sigma_{\rm r}$ (у середньому на 55%). Це зумовлено формуванням наноструктурного стану у матеріялі покриттів, а саме, подрібненням субструктури та рівномірним розподілом зміцнювальних нанофаз у матеріялі покриття.

Аналітичними оцінками $\tau_{\rm BH}$ і ε_{π} показано, що максимальні значення $\tau_{\rm BH} = 1464 - 1708~\rm M\Pi a = (0,19 - 0,22) \tau_{\rm reop}$ (від теоретичної міцности) формуються в місцях протяжних дислокаційних скупчень (табл. 2). Структурі покриттів (режим I), де спостерігаються найбільші ґрадієнти дислокаційної густини, характерне формування зон локалізованої деформації до 20%. Це може призводити до пониження тріщиностійкости та крихкого руйнування покриттів.

Найменші ґрадієнти $\tau_{\rm BH}$ характерні для покриттів, одержаних за режиму III (табл. 2). Цьому сприяє більш рівномірний розподіл густини дислокацій у матеріялі покриттів, що, відповідно, буде забезпечувати тріщиностійкість цих покриттів. При цьому рівень локалізованої деформації не перевищує 5%.

4. ВИСНОВКИ

Встановлено, що метода багатокамерного детонаційного напорошення покриттів з порошку системи Ni-Cr-Fe-B-Si приводить до формування покриттів товщиною у 125–325 мкм за інтеґральної мікротвердости у 3620–5930 МПа, з об'ємною часткою лямелей у покриттях у 65–75% і пористістю покриттів на рівні 0,8– 3,0%.

Виявлено, що високі швидкості детонаційного напорошення зумовлюють утворення наноструктурного стану у покриттях, що

підвищує їхні міцність і тріщиностійкість. Формування субструктури (розміром у 200–400 нм) і наночастинок фаз (розміром у 10–30 нм) за рівномірного розподілу їх у матриці покриттів сприяє підвищенню субструктурного та дисперсійного зміцнень.

Формування найбільшого за товщиною покриття з максимальною часткою лямелей зі збільшенням мікротвердости (3810–5930 МПа), мінімальною пористістю (0,8–1,0%), найменшими ґрадієнтами густини дислокацій (від (3–4)· 10^{10} см⁻²) забезпечується збільшенням тепловкладення та фракції порошку (режим III). Безґрадієнтний розподіл густини дислокацій із формуванням подрібненої структури запобігає утворенню концентраторів локальних внутрішніх напружень і зон локалізації деформації в одержаних покриттях.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

- 1. A. Ya. Kulik, Yu. S. Borisov, A. S. Mnukhin, and M. D. Nikitin, *Thermal* Spraying of Composite Powders (Leningrad: Mashinostroenie: 1985) (in Russian).
- 2. Yu. S. Borisov and A. L. Borisova, *Plasma Powder Coatings* (Kiev: Tekhnika: 1986) (in Russian).
- L. Pawlowski, The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings: Second Edition (John Wiley & Sons, Ltd.: 2008); https://doi.org/10.1002/9780470754085.ch8
- 4. Coatings Technology: Fundamentals, Testing, and Processing Techniques (Ed. A. A. Tracton) (CRC Press-Taylor & Francis Group: 2007); https://doi.org/10.1201/9781420044089
- 5. Thermal Spray Technology (Ed. Robert C. Tucker Jr.) (ASM International: 2013); https://doi.org/10.31399/asm.hb.v05a.9781627081719
- P. L. Fauchais, J. V. Heberlein, and M. I. Boulos, *Thermal Spray Funda*mentals: from Powder to Part (Science and Business Media Springer: 2014); https://doi.org/10.1007/978-0-387-68991-3
- V. D. Shelyagin, I. V. Krivtsun, Yu. S. Borisov, V. Yu. Khaskin, T. N. Nabok, A. V. Siora et al., *Automatic Welding*, 8: 49 (2005) (in Russian).
- G. M. Hrygorenko, L. I. Adeeva, A. Yu. Tunik, M. V. Karpets, V. N. Korzhyk, M. V. Kindrachuk and O. V. Tisov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 42, No. 9: 1265 (2020) (in Ukrainian); https://doi.org/10.15407/mfint.42.09.1265
- G. M. Grigorenko, L. I. Adeeva, A. Yu. Tunik, V. N. Korzhik, M. V. Karpec, *Powder Metallurgy*, 05/06: 107 (Kyiv: Franstevych Inst. for Probl. of Mat. Sci.: 2020); http://www.materials.kiev.ua/article/3090
- L. I. Markashova, V. D. Shelyagin, V. Yu. Khaskin, O. S. Kushnareva, and A. V. Bernatsky, Laser Technologies in Welding and Materials Processing: Proc. of the Sixth Int. Conf. (27-31 May, 2013, Katsiveli, Crimea, Ukraine), p. 64.
- 11. O. Berdnikova, O. Kushnarova, A. Bernatsky, T. Alekseienko,

Y. Polovetskyi, and M. Khokhlov, 2020 IEEE 10th International Conference 'Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)' (2020), p. 02IT01.

- 12. Yu. Tyurin, O. Kolisnichenko, and I. Duda, *The Hardening Technology and Coatings*, 5: 14 (2009) (in Russian).
- O. V. Kolisnichenko, Yu. N. Tyurin, and R. Tovbin, Automatic Welding, 10: 28 (2017); https://doi.org/10.15407/as2017.10.03
- L. I. Markashova, Yu. Tyurin, O. Berdnikova, O. Kolisnichenko, I. Polovetskyi, and Ye. Titkov, Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings (Singapore: Springer: 2019), p. 109; https://doi.org/10.1007/978-981-13-6133-3_11
- Y. Titkov, O. Berdnikova, Y. Tyurin, O. Kolisnichenko, Y. Polovetskiy, and O. Kushnarova, *Springer Proc. Phys.*, 240: 151 (2020); https://doi.org/10.1007/978-981-15-1742-6 14
- L. Markashova, Yu. Tyurin, O. Kolisnichenko, O. Berdnikova,
 O. Kushnarova, I. Polovetskyi, and Ye. Titkov, *Automatic Welding*, 9: 33 (2017); https://doi.org/10.15407/as2017.09.05
- 17. M. Karagoez, S. Islak, S. Buytoz, and B. Kurt, 6th Intern. Advanced Technologies Symp. (IATS'11) (2011).
- Nanostructured Coatings (Eds. A. Cavaleiro and J. T. de Hosson) (New York: Springer-Verlag: 2006); https://doi.org/10.1007/978-0-387-48756-4
- V. E. Panin, V. A. Likhachev, and Yu. V. Grinyayev, Structural Levels of Solid Deformation (Novosibirsk: Nauka: 1985) (in Russian).
- 20. V. S. Ivanova, L. K. Gordienko, and V. N. Geminova, *Role of Dislocations in* Hardening and Fracture of Metals (Moscow: Nauka: 1965) (in Russian).
- 21. E. Orowan, Fracture: Proceedings of an International Conference on the Atomic Mechanisms of Fracture (Wiley: 1959).
- 22. J. P. Hirth and J. Lothe, *Theory of Dislocations* (New York: McGraw-Hill: 1967).
- 23. A. Ya. Krasovskii, *Physical Strength Grounds* (Kiev: Naukova Dumka: 1977) (in Russian).
- 24. S. A. Kotrechko and Yu. Ya. Meshkov, *Ultimate Strength. Crystals, Metals, Structures* (Kiev: Naukova Dumka: 2008) (in Russian).
- 25. V. I. Trefilov, F. F. Moiseev, Yi. P. Pechkovskii et al., *Strain Hardening* and *Fracture of Polycrystalline Metals* (Kiev: Naukova Dumka: 1987) (in Russian).

E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S. of Ukraine,

- ⁴ TABLE 1. Parameters of structure and structural hardening of the coating materials.
- ⁵ **TABLE 2.** Local inner stress and microdeformation.

^{11,} Kazymyr Malevych Str.,

UA-03150 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Scanning electron microscopy of the powder (a, ×1010) and coatings obtained on different modes: δ —mode I; a—mode II; z—mode III (×800).

 $^{^2}$ Fig. 2. Change of microhardness in the coatings obtained on modes I–III; $\Delta--$ coating-substrate boundary.

³ Fig. 3. Phase nanoparticles (a, δ, e, ∂) and substructure (e, e, e) of the coatings obtained on different modes: a, δ, e, e —mode III; ∂, e —mode I $(a-\partial, \times 50000; e, \times 30000)$.

© 2022 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні.

PACS numbers: 81.16.Pr, 81.65.Mq, 81.65.Rv, 82.45.Bb, 82.45.Yz, 87.85.jj, 87.85.Rs

Одержання оксидних покриттів на титановому стопі Ti₆Al₄V методом електрохемічного окиснення у розчинах сукцинатної кислоти

О. І. Пилипенко

Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова, вул. Маршала Бажанова, 17, 61002 Харків, Україна

Представлено результати дослідження особливостей формування тонких інтерференційно-забарвлених оксидних плівок на стопі Ti₆Al₄V у водних розчинах сукцинатної кислоти. За результатами досліджень одержано кінетичні залежності, які показують зміну напруги на комірці під час електролізи й уможливлюють відстежити динаміку утворення оксидного шару на стопі. Встановлено, що характер зміни напруги на комірці, який відповідає формувальній залежності електроокиснення стопу, залежить від концентрації кислоти у розчині та величини анодної густини струму. За концентрації кислоти на рівні 0,5–5 $r/дм^3$ та густини струму j_a у 0,8–1,5 мА/см² суцільна оксидна плівка не утворюється і задане значення напруги на комірці не досягається, що зумовлено утворенням оксидів титану проміжних ступенів окиснення. Підвищення *j_a* до значень у 2 мА/см² та вище за одночасного збільшення концентрації кислоти понад 5 г/дм³ зумовлює лінійний хід кінетичних залежностей, що вказує на утворення суцільних оксидних плівок на поверхні стопу; для розчинів з більш низькою концентрацією спостерігається часткове руйнування плівки. Одержані дані підтверджуються результатами електрохемічних мірянь, які дали змогу встановити наявність на поляризаційних кривих площадок, які відповідають утворенню проміжних оксидів. Дані, одержані за результатами проведення експериментів з оксидування стопу у стаціонарному ґальваностатичному режимі, вказують на те, що швидкість окиснення металу за j_a > 2 мА/см² лінійно пропорційна густині струму. Максимальна величина товщини оксидної плівки, одержаної за даних умов, визначається досягнутим значенням напруги на комірці та не залежить від інших параметрів електролізи (густини струму та концентрації електроліту). Кулонометричні дані, одержані при електролізі, уможливили провести розрахунок товщини одержаних плівок і встановити відповідність між цією характеристикою та значенням напруги на комірці. Товщина оде-

111

ржаних плівок змінюється у діяпазоні 72–215 нм, що на два порядки більше за товщину плівок природнього походження. Колір забарвлення оксидної плівки визначається заданим значенням напруги формування та не залежить від густини струму і концентрації карбонової кислоти. Одержані дані пояснюються тим, що формування оксидних плівок у ґальваностатичному режимі проходить за умов наявности постійного ґрадієнту потенціялу в оксиді. Підвищення величини прикладеної до комірки напруги зумовлює пропорційне зростання максимальної товщини оксиду, оскільки приводить до збільшення пропущеної через ланцюг кількости електрики та відповідного зростання маси окисненого металу. Одержані дані дають змогу стверджувати, що вибір режимів анодного окиснення стопу для розробки технології електрохемічного оксидування титанових імплантатів має ґрунтуватися на результатах дослідження функціональних властивостей одержаних покриттів.

The research data relating to the peculiarities of formation of the thin interference-coloured oxide films on the Ti₆Al₄V alloy in amber acid water solutions are presented. The research done results in kinetic dependences, which show the changes in the cell voltage during the electrolysis and which allow us to track the dynamics of formation of the oxide layer on the alloy. As established, the pattern of change in the cell voltage behaviour, which corresponds to that of forming dependence of the alloy electrooxidation, depends on the acid concentration in the solution and on the anode current-density value. For the acid concentration of 0.5 to 5 g/dm^3 and the current density j_a of 0.8 to 1.5 mA/cm², the continuous oxide film is not formed on the alloy surface and the specified cell voltage value is not attained, and this is conditioned by the formation of titanium oxides at intermediate oxidation levels. An increase in j_a up to the values of 2 mA/cm^2 and higher with simultaneous increase in the acid concentration exceeding 5 g/dm^3 conditions a linear behaviour of kinetic dependences, and it is indicative of formation of the continuous oxide films on the alloy surface; concurrently, a partial film destruction is observed for the solutions of a lower concentration. The obtained data are confirmed by electrochemical-measurement data that enables the establishment of the availability of the areas on polarization curves, which correspond to the formation of intermediate oxides. The experimental data obtained for the alloy oxidation in the stationary galvanostatic mode indicate that the alloy oxidation rate at $j_a > 2$ mA/cm² is linearly proportional to the current density. A maximum thickness value of the oxide film obtained for the given conditions is determined by attained cell voltage value, and it is not dependent on other electrolysis parameters (current density and concentration). The coulometric data obtained during the electrolysis enable both the calculation of the thickness of obtained films and the establishment of the correspondence between this parameter and the cell voltage value. The thickness of obtained films is varied in the range of 72 to 215 nm that is two orders of magnitude higher than the film thickness of natural origin. The oxide film-tinting colour is determined by the specified value of formation voltage, and it is not dependent on the current density and the carbon acid concentration. The obtained data are explained by the formation of oxide films in galvanostatic mode occurring in the presence of the constant potential gradient in the oxide. An increase in the value of voltage applied to the cell conditions a proportional growth in a maximum oxide thickness due to an increase in the amount of energy passed through the cell and an appropriate increase in the mass of oxidized metal. The obtained data allow us to assert that the choice of the modes for the anodic oxidation of alloy required for the development of the technology of the electrochemical oxidation of titanium implants should be based on the research data about the functional properties of obtained coatings.

Ключові слова: електрохемічне оксидування, імплантат, оксидна плівка, діоксид титану, бар'єрний шар, поверхневе модифікування, біосумісне покриття.

Key words: electrochemical oxidation, implant, oxide film, titanium dioxide, barrier layer, surface modification, biocompatible coating.

(Отримано 5 березня 2021 р.)

1. ВСТУП

Титан і стопи на його основі є одними з найзатребуваніших матеріялів сучасної техніки. Таке пов'язано з унікальним поєднанням їхніх властивостей, які включають корозійну стійкість, високу питому міцність, низьку густину, можливість механічного оброблення. Для виготовлення механічно навантажених деталів, наприклад медичних імплантатів, використовують титанові стопи, зокрема стоп Ti₆Al₄V, зі сприятливим поєднанням міцнісних характеристик і технологічних властивостей [1]. Чистий титан для цього є непридатним, що виключає його використання під час роботи в умовах змінних механічних навантажень. Але при використанні титанових стопів іноді виникає проблема, пов'язана з корозійною стійкістю виробів. Як правило, корозійна стійкість титанових стопів є нижчою, ніж чистого титану, і може зменшуватися зі збільшенням кількости леґувальних елементів. Небезпека корозії стопу Ті_вАl₄V полягає у можливості поверхневого руйнування виробу з утворенням металевих частинок, що можуть викликати запальні процеси у тканинах; небажаним є утворення розчинних сполук Ванадію, які є токсичними для організму людини [2, 3].

Для підвищення корозійної стійкости імплантатів з титанових стопів використовується метода електрохемічного оксидування, яка полягає у анодному окисненні поверхні металу з одержанням оксидного покриття, яке складається з TiO_2 . Структура оксидних покриттів, одержаних електрохемічним оксидуванням, насамперед, залежить від складу електроліту. У електролітах, що не містять йонів-активаторів, можна одержати тонкі оксидні шари діелектричного типу, які за своєю структурою відносяться до інтерференційно-забарвлених плівок бар'єрного типу [4–6]. У електролітах, що містять йони-активатори (наприклад йони Флуору), анодування приводить до утворення двошарових оксидних плівок з тонкою бар'єрною та потовщеною пористою складовими. У випадку медичних імплантатів більш широке використання знайшли плівки першого типу, які завдяки наявності шару діоксиду титану надають поверхні властивостей біоінертности та біосумісности [7, 8], а також уможливлюють проводити маркування виробів. З цієї точки зору актуальною є розробка процесів електрохемічного оксидування у неаґресивних нетоксичних електролітах зі слабкою щалівною дією щодо діоксиду титану, наприклад у водних розчинах сукцинатної кислоти, яка характеризується низьким значенням константи дисоціяції та має погано розчиняти сформований шар TiO₂.

2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

Формування оксидних плівок на титановому стопі Ti_6Al_4V методою електрохемічного окиснення проводили у ґальваностатичному режимі, використовуючи джерело живлення Б5-49. Значення кінцевої напруги на комірці змінювали у діяпазоні 10–100 В з кроком у 10 В. Зміну величини падіння напруги на комірці у процесі електролізи реєстрували мультиметром Keithley-2000.

Для оксидування використовували зразки стопу прямокутньої форми з розмірами $70 \times 20 \times 5$ мм. Зразки шліфували пелюстковими наждачними кругами з послідовним зменшенням зерна абразиву для видалення грубих рисок, задирок і подряпин. Шліфовані зразки знежирювали водною суспензією карбонату натрію та промивали водою. Знежирені зразки щавили у суміші HNO₃ і HF за об'ємного співвідношення компонентів $V_1:V_2 = 3:1$, промивали водою та дистильованою водою, просушували.

Електролізу проводили у комірці у вигляді стакану об'ємом у 250 мл, виготовленого з хемічно стійкого скла. Для уникнення нагріву комірки під час електролізи її розміщували у кристалізаторі об'ємом у 5 л, який заповнювали водою. Електролізу проводили за температури у 20° С з використанням допоміжної олив'яної електроди, яка слугувала катодою. Сиґналом закінчення процесу формування плівки служило спрацьовування реле джерела живлення, яке переключало прилад з роботи у режимі постійного струму в режим постійної напруги. Величина часового проміжку між початком електролізи та спрацьовуванням реле відповідала тривалості формування оксидної плівки. Товщину оксидних плівок розраховували методою кулонометрії.

Поляризаційні міряння проводили, використовуючи потенціос-

тат-ґальваностат марки MTech PGP-550S з програмним забезпеченням від розробника. Поляризаційні міряння проводили у електрохемічній комірці з розділеним катодним і анодним просторами з олив'яною допоміжною електродою. Електродні потенціяли вимірювали за допомогою насиченої хлоридсрібної електроди порівняння марки ЭВЛ-1М1, яку розміщували в окремій місткості та з'єднували з коміркою за допомогою двоплечового електролітичного ключа з капіляром Лугіна.

Розчини для попереднього оброблення зразків, щавлення, електроліти для оксидування готували на дистильованій воді з використанням реактивів кваліфікації «ч.д.а.».

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результатом електрохемічного окиснення поверхні титану є утворення розчинних продуктів анодної реакції або формування пасивних шарів у вигляді оксидних плівок [9, 10].

Структура оксиду, одержаного у другому випадку, визначається характером взаємодії компонентів розчину з одержаною плівкою. Якщо оксидування проводиться у електроліті, який має слабку щалівну дію щодо оксиду, то результатом є формування щільної однорідної плівки бар'єрного типу, яка за жорстких умов окиснення (напруга на комірці U > 8 В) складається з TiO₂. Внаслідок інтерференції світла на роздільчій межі металу з повітрям оксидована поверхня забарвлена, причому кожному її кольору відповідає певна товщина плівки. За взаємодії оксидного шару з компонентами розчину утворюються пористі плівки з нереґулярним або реґулярним розташуванням пор [11, 12]. Товщина плівок бар'єрного типу, одержаних методою електрохемічного оксидування, визначається кінцевим значенням напруги на комірці, пористість — природою електроліту, електричними параметрами електролізи та складом стопу.

Основною причиною, що викликає корозію титану з тонкими інтерференційно-забарвленими оксидними плівками, є дефекти, що порушують цілісність оксиду. Корозія титанових матеріялів з оксидним покриттям із ідеальною структурою має бути мінімальною внаслідок малої електропровідности TiO₂, який у вигляді суцільного шару здатен сформувати ізоляційну плівку зі значним омічним опором [13]. З цієї точки зору представляє інтерес дослідження процесів електрохемічного окиснення титанових стопів у розчинах слабких електролітів, таких як сукцинатна кислота, константа дисоціяції якої за першим ступенем K_{a1} складає 7,4·10⁻⁵. Розчини цієї кислоти мають мати слабку щалівну дію щодо оксидної плівки, що уможливить одержання щільних оксидних плівок бар'єрного типу з метою забезпечення глибокої пасивації титану.

Найбільш інформативною з точки зору дослідження динаміки формування оксидних плівок і прогнозування їхніх властивостей за анодного окиснення є аналіза кінетичних залежностей U-f(t), які відображають динаміку зміни напруги на електрохемічній комірці у процесі електролізи. За анодного окиснення з утворенням поверхневої оксидної плівки майже все падіння напруги на комірці зосереджене у оксидному шарі, який має значний омічний опір. Дослідження залежностей типу U-f(t) є зручним інструментом, який уможливлює за характером зміни напруги у часі зробити висновки щодо структури та властивостей оксидних плівок, наявности електричних пробоїв, структури та характеру



Рис. 1. Кінетичні залежності анодного окиснення стопу $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ у розчинах сукцинатної кислоти. Кінцеве значення напруги U = 50 В. j_a , мА/см²: 1 - 0,8, 2 - 2,0, 3 - 2,8, 4 - 4,0, 5 - 6,0. c_A , г/дм³: a - 0,5, $\delta - 1$, s - 5, z - 10, $\partial - 25$, $\pi - 50$.¹

116



Продовження Рис. 1.

окремих зон багатошарових оксидів.

На рисунку 1 наведено кінетичні залежності, одержані за електрохемічного окиснення поверхні стопу Ti_6Al_4V у розчинах з різною концентрацією сукцинатної кислоти. Одержані дані вказують на те, що, залежно від умов електролізи, процес окиснення стопу має особливості, які знаходять своє відображення у характері зміни напруги на комірці. Найбільш часто вони проявляються за низьких концентрацій кислоти ($c_A = 0, 5-5$ г/дм³) і є наслідком особливостей природи електроліту та фізико-хемічних процесів, що перебігають на поверхні стопу з утворенням плівки. У розчинах з низькою концентрацією кислоти за анодних густин струму $j_a = 0,8-1,5$ мА/см² суцільна оксидна плівка на поверхні стопу не формується, а задане значення напруги на комірці не досягається. Це пояснюється тим, що за низьких j_a утворюються оксидні плівки, які відповідають проміжним ступеням окиснення титану й утворюють напівпровідникові оксиди складу Ті₂O₃·3-4TiO₂, які за більш позитивних значень потенціялів окиснюються до TiO₂.

Крім того, за низьких j_a плівка не є щільною, сильно гідратована та має незначний електричний опір; тому вихід на задане значення напруги на комірці не спостерігається (рис. 1, *a*, залежність 1). Підвищення j_a до 2–2,8 мА/см² при одночасному зростанні c_A приводить до утворення щільної оксидної плівки з властивостями, близькими до діелектричних; на таке вказує лінійний хід залежностей U-f(t), одержаних за цих умов (рис. 1, *a*, залежності 2 та 3). Однак подальше підвищення густини струму окиснення до 4–6 мА/см² викликає появу нового ефекту, який проявляється у вигляді пониження напруги на комірці з досягнен-

ням значення U = 40 В і викликаний місцевим порушенням суцільности оксидного шару внаслідок надто швидкого збільшення його товщини з одночасним впливом недостатньої електропровідности розчину, яка зумовлює нерівномірний розподіл електричного поля всередині плівки й утворення значних внутрішніх напружень.

За концентрації кислоти $c_A = 1-5$ г/дм³ стохастичні процеси під час формування оксидних плівок спостерігаються за $j_a = 0,8-2,8$ мА/см², і у всіх випадках на комірці досягається задане значення напруги. Пасивний шар, сформований за цих умов, є двошаровим і складається з тонкої бар'єрної складової та потовщеної гідратованої складової на зовнішній поверхні оксиду (рис. 1, б, в). З підвищенням *j*_a до 4 мА/см² та вище спостерігається лінійна залежність наростання напруги на комірці, пропорційна тривалості електролізи. Це вказує на утворення ненапружених щільних оксидних плівок з гарними пасивувальними властивостями [14-16]. Така ж ситуація спостерігається і за подальшого зростання концентрації кислоти у розчині (рис. 1, г-ж), що зумовлено підвищенням електропровідности розчину, яка дає змогу сформувати рівномірний оксидний шар на всій поверхні. Слід відзначити, що час, необхідний для виходу на задане кінцеве значення напруги на комірці відповідає тривалості формування оксиду максимально можливої для даних умов електролізи товщини.

Вказані результати доповнюються даними поляризаційних мірянь, проведених на стопі в умовах анодної розгортки потенціялу (рис. 2). Одержані результати вказують на те, що за анодної по-



Рис. 2. Анодні поляризаційні залежності, одержані на стопі Ti_6Al_4V у сукцинатних електролітах. $\upsilon_p = 10$ мВ/с. c_A , г/дм³: 0,5 (1), 1(2), 5 (3), 10 (4), 25 (5), 50 (6).²

ляризації на стопі реалізуються незначні густини струму, що відповідають процесам окиснення поверхні електроди з утворенням змішаних оксидних плівок дво- та тривалентного Титану, які мають достатньо гарні пасивувальні властивості, на що вказує значна величина електродної поляризації. У області потенціялів на рівні 5-6 В на кривих з'являється максимум, що відповідає закінченню формування плівки нижчих оксидів титану (рис. 2). З подальшим підвищенням потенціялу електроди відбувається доокиснення сформованого шару до TiO₂, якому відповідає поява короткого плато. Причиною цього є дифузійні обмеження, які виникають з утворенням діоксиду титану, зумовлені тим, що доокиснення проходить за твердофазним механізмом, однією зі стадій якого є перенесення йонів Титану з об'єму оксиду на його поверхню. Внаслідок того, що сформований оксидний шар має малу товщину, цей процес відбувається достатньо швидко, а на кривих спостерігається підйом струму.

Зазначимо, що термін «потенціял» у даному випадку вживати некоректно, оскільки його значення, наведені на рис. 2, є термодинамічно неймовірними. Одержані значення характеризують падіння напруги в зразку, яка практично повністю зосереджена у оксидному шарі; другу за істотністю частку вносить падіння напруги у електроліті, зумовлене незначною електропровідністю розчинів сукцинатної кислоти, особливо сильно розведених (рис. 2, крива 1).

Подальше підвищення напруги на комірці приводить до появи максимуму струму, який відповідає струму пасивації електроди, викликаної початком оксидування стопу у потенціостатичному режимі з утворенням щільного шару діоксиду титану. Пасивація за цих умов є дуже стійкою; з підвищенням напруги на комірці до 150 В пробій плівки не спостерігається; так само на поверхні електроди не спостерігається і виділення кисню. Значення густини струму пасивації лежить у межах 0,08–0,18 мА/см². На практиці це не означає, що з досягненням 10–11 В формування оксиду на стопі закінчується — навіть такі незначні струми пасивного стану забезпечують пропорційне збільшення товщини оксиду через послідовне підвищення U. Ці струми відповідають йонним струмам міґрації Ті⁴⁺ до роздільчої межі фаз, де вони вступають у реакцію з кисневмісними частинками.

Величина струму пасивації залежить від концентрації електроліту, що зумовлено залежністю електропровідности розчину від значення аналітичної концентрації кислоти у ньому. Поляризаційна залежність, яка відповідає концентрації кислоти $c_A = 0.5$ г/дм³, розташовується нижче інших кривих, що пояснюється значним падінням напруги у розчині електроліту, яке становить істотну частку від загального падіння напруги на комірці.

Одержані результати підтверджуються даними з оксидування стопу, одержаними у стаціонарних умовах.

На рисунку 3 наведено залежності тривалости окиснення стопу Ti_6Al_4V , одержані за електролізи у ґальваностатичному режимі. Часові проміжки т відповідають тривалості формування оксиду граничної товщини та вказують на те, що їхня величина залежить від робочої j_a . На одержаних залежностях умовно можна виділити дві ділянки: у діяпазоні $j_a = 2-5$ мA/см² швидкість формування оксиду прямо пропорційна величині густини струму (рис. 3). За менших значень j_a (перша точка залежностей на рис. 3) лінійний хід кривих порушується внаслідок недостатнього значення густини струму окиснення, що приводить до утворення змішаних оксидних плівок із проміжними ступенями окиснення титану. Зменшення граничної тривалости електролізи до виходу на задане значення напруги з підвищенням j_a пояснюється тим, що швидкість електрохемічної реакції окиснення поверхні стопу



Рис. 3. Залежності тривалости формування оксидної плівки за окиснення стопу $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ у ґальваностатичному режимі в розчинах сукцинатної кислоти. c_A , г/дм³: a = 5, $\delta = 10$, s = 25, z = 50, $\partial = 60$.³

зростає пропорційно величині струму, що зумовлює еквівалентне зростання питомої кількости металу за однаковий часовий проміжок. Оскільки підвищення густини струму зумовлено величиною електричного струму, то цілком закономірно, що швидкість окиснення стопу росте зі збільшенням j_a . Це підтверджується експериментальними даними, згідно з якими вихід за струмом утворення оксиду за окиснення титанових матеріялів у електролітах зі слабкою правлячою дією щодо TiO₂ близький до 100%; анодне окиснення аніонів електроліту, молекули розчинника або виділення кисню у помітних кількостях за оксидування не спостерігаються [17, 18].

Це вказує на те, що джерелом кисню є молекули води, здатні дисоціювати на поверхні аноди з утворенням йонів O^{2-} , які одразу вступають у реакцію з йонами Ti^{4+} на поверхні оксиду.

Наступним висновком, який можна зробити з представлених залежностей, ϵ те, що тривалість формування плівки залежить від кінцевої напруги на комірці. Підвищення величини кінцевої U приводить до збільшення тривалости процесу стаціонарного формування оксидного шару (рис. 3). Це вказує на те, що електрохемічне окиснення стопу у сукцинатних електролітах дає змогу одержати оксидні плівки бар'єрного типу, товщина яких пропорційна значенню напруги на комірці внаслідок необхідности забезпечення постійної напружености електричного поля у оксиді.

Подальші дослідження дали змогу виявити вплив концентрації електроліту та напруги на комірці на тривалість утворення оксидної плівки максимальної товщини. Одержані результати показують, що зміна концентрації сукцинатної кислоти у розчині в межах $5-60 \text{ г/дм}^3$ майже не впливає тривалість росту плівки (рис. 4). Це свідчить про те, що зміна концентрації кислоти у розчині не впливає на її щалівну здатність щодо сформованого оксиду.

Визначальним чинником, що впливає на тривалість формування оксидного шару максимальної товщини, у даному випадку є величина кінцевої напруги на комірці. Як видно з даних, наведених на рис. 5, тривалість формування пропорційно залежить від значення напруги. Це додатково підтверджує, що анодне окиснення стопу за цих умов приводить до утворення щільних бар'єрних оксидних плівок з властивостями, близькими до діелектричних. Відхилення від лінійного ходу залежностей спостерігаються під час використання електролітів з $c_A < 5$ г/дм³, що пояснюється недостатньою електропровідністю розчинів, падіння напруги в яких складає істотну частку від загального на комірці.

Рушійною силою процесу, яка зумовлює формування рівномірного оксиду за анодного окиснення стопу, є наявність значної напружености (ґрадієнту потенціялу) електричного поля у оксид-



Рис. 4. Залежності тривалости формування оксидної плівки за анодного окиснення стопу $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ у сукцинатних електролітах від кінцевого значення напруги на комірці. c_A , г/дм³: a = 5, $\delta = 10$, e = 25, e = 50, $\partial = 60$.⁴

ній плівці, яка має зберігати постійне значення впродовж всього процесу [19]. Збільшення товщини оксидної плівки переривається з досягненням ґрадієнту потенціялу, який не може забезпечити проходження йонів Титану крізь ґратницю оксиду до роздільчої межі з електролітом, на якій відбувається формування нового шару [20].

Під час окиснення металу у ґальваностатичному режимі для підтримки заданої густини струму необхідна постійна напруженість поля по товщині сформованої плівки. Якщо оксид утворюється в умовах $j_a = \text{const}$, падіння напруги у плівці має лінійно збільшуватись і має спостерігатися пропорційна залежність між його значенням і товщиною плівки типу $\delta = aU$, де δ — товщина сформованої плівки, U — падіння напруги у плівці, a — коефіцієнт пропорційности чи то постійна росту плівки, що для титану змінюється в межах 1,9–6,0 нм·В⁻¹ [21, 22]. Це пояснює, чому товщина оксидних плівок бар'єрного типу визначається лише досягнутим значенням напруги на комірці. Дійсно, за сталого зна-



Рис. 5. Залежності тривалости формування оксидної плівки для стопу Ti_6Al_4V у сукцинатних електролітах. j_a , мA/см²: a = 3, $\delta = 5$.⁵

чення напруги на комірці, із збільшенням товщини плівки буде спостерігатися поступове пониження напружености поля E $(E = U/\delta)$ у оксиді. Формування плівки припиниться з досягненням деякого критичного мінімального значення напружености, яке унеможливить йонам Титану мати достатню енергію для подолання енергетичного бар'єру під час руху у ґратниці оксиду до роздільчої межі з електролітом.

Анодне оксидування у сукцинатних електролітах приводить до утворення на поверхні стопу забарвлених плівок. Колір плівки визначається величиною кінцевої напруги на комірці та не залежить від значень густини струму і концентрації електроліту, що знаходиться у відповідності з Девальдовою теорією електрохемічного формування бар'єрних оксидних плівок.

Колір плівки є зручним наочним інструментом для визначення товщини оксидного покриття та може використовуватися для маркування окремих партій деталів у масовому виробництві (див. рис. 6).

Одержані кулонометричні дані дали змогу провести розрахунок товщин оксидних плівок (табл.). Результати розрахунку показують, що товщина одержаних плівок знаходиться у межах 30–120 нм, що приблизно на 2 порядки більше за товщину природнього оксиду. Виконані розрахунки уможливлюють встановити відповідність між значенням напруги на комірці, товщиною та кольором оксидного покриття, що дає можливість формувати плівки із заданими властивостями.

Одержані результати з формування оксидних плівок у сукцинатних електролітах цікаві, насамперед, з точки зору реґулювання електрохемічної активности титанових імплантатів для прогнозування їхньої корозійної стійкости у фізіологічному середовищі організму людини.



Рис. 6. Імплантати зі стопу Ti_6Al_4V з оксидним покриттям, одержаним методою електрохемічного оксидування: *а*, δ — з'єднувальні пластини, β — накладка, ϵ — малогомілкова кістка.⁶

Напруга U, В	Колір плівки	Товщина плівки б, мкм
40	світло-зелений	72
50	жовтий	90
60	золотистий	104
70	малиновий	119
80	темно-бірюзовий	151
90	світло-бірюзовий	178
100	зелений	215

ТАБЛИЦЯ. Відповідність між напругою, товщиною і кольором плівок.⁷

Оптимальну структуру матимуть плівки бар'єрного типу, що характеризуються однорідністю складу та мінімальною пористістю. Такі плівки матимуть хороші захисні властивості, зумовлені ізолювальними властивостями діоксиду титану, який забезпечує глибоку пасивацію поверхні імплантатів.

4. ВИСНОВКИ

Показано, що анодне окиснення стопу Ti_6Al_4V у сукцинатних електролітах приводить до утворення на поверхні зразків інтерференційно-забарвлених оксидних плівок бар'єрного типу. Швидкість окиснення у діяпазоні густини струму j_a 2–5 мA/см² прямо пропорційна величині j_a . Величина максимальної для даних умов товщини плівки визначається значенням напруги на комірці та не залежить від концентрації електроліту та густини струму електролізи. Одержані результати пояснюються тим, що утворення плівок відбувається за наявности певного ґрадієнту потенціялу, який забезпечує міґрацію йонів через ґратницю оксиду. Збільшення заданого значення напруги приводить до пропорційного збільшення максимальної товщини оксиду, яка зумовлює тривалість стаціонарної електролізи.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА-REFERENCES

- Y. Li, C. Yang, H. Zhao, S. Qu, X. Li, and Y. Li, *Materials*, 7, Iss. 3: 1709 (2014); https://doi:10.3390/ma7031709
- 2. J. Fojt, Appl. Surf. Sci., 262: 163 (2020); https://doi:10.1016/j.apsusc.2012.04.012
- G. M. Rodriguez, J. Bowen, M. Zelzerc, and A. Stamboulis, *RSC Adv.*, 10: 17642 (2020); https://doi.org/10.1039/C9RA11000C
- 4. S. Cometa, M. A. Bonifacio, M. Mattioli-Belmonte, L. Sabbatini, and
 E. D. Giglio, *Coatings*, 9: 268 (2019); https://doi:10.3390/coatings9040268
- 5. A. M. Khorasani, M. Goldberg, E. H. Doeven, and G. Littlefair, J. Biomater. Tiss. Eng., 5: 593 (2015); https://doi:10.1166/jbt.2015.1361
- M. Khadiri, M. Elyaagoubi, R. Idouhli, Y. Koumya, O. Zakir, J. Benzakour, A. Benyaich, A. Abouelfida, and A. Outzourhit, *Adv. Mat. Sci. Eng.*, 2020: 5769071 (2020); https://doi.org/10.1155/2020/5769071
- B. S. Gugelmin, L. S. Santos, H. d. A. Ponte, and C. E. B. Marino, *Mat. Res.*, 18, No. 3: 602 (2015); https://doi.org/10.1590/1516-1439.201514
- G. Louarn, L. Salou, A. Hoornaert, and P. Layrolle, J. Mat. Res., 34, Iss. 11: 1892 (2019); https://doi.org/10.1557/jmr.2019.39
- J. Liu, J. Liu, S. Attarilar, C. Wang, M. Tamaddon, C. Yang, K. Xie, J. Yao, L. Wang, C. Liu, and Y. Tang, *Front. Bioeng. Biotechnol.*, (2020); https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.576969
- M. Jin, S. Yao, L.-N. Wang, Y. Qiao, and A. A. Volinsky, Surf. Coat. Tech., 304: 459 (2016); https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.05.038

О. І. ПИЛИПЕНКО

- 11. S. Kavitha, R. S. Nivedita, A. John, and M. Lakshmi, AIP Conference Proceedings, 2082: 050007 (2019); https://doi.org/10.1063/1.5093867
- 12. V. A. Nebol'sin, B. A. Spiridonov, A. I. Dunaev, and E. V. Bogdanovich, Inorg. Mat., 53: 595 (2017); https://doi.org/10.1134/S0020168517060139
- M. T. Mohammed, Z. A. Khan, and A. N. Siddiqueeb, Proc. Mat. Sci., 6: 13. 1610 (2014); https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.07.144
- 14. M. Ivashchenko, O. Smirnova, S. Kyselova, S. Avina, A. Sincheskul, and A. Pilipenko, EEJET, 5, No. 6: 21 (2018); https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.143793
- 15. M. V. Diamanti, M. Ormellese, and M.-P. Pedeferri, J. Exp. Nanosci., 10, Iss. 17: 1285 (2015); https://doi.org/10.1080/17458080.2014.999261
- 16. A. Pilipenko, H. Pancheva, V. Deineka, R. Vorozhbiyan, and M. Chyrkina, EEJET, 3, No. 6: 33 (2018); https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.132521
- 17. A. Pilipenko, A. Maizelis, H. Pancheva, and Y. Zhelavska, Chem. Chem. Tech., 14: 221 (2020); https://doi.org/10.23939/chcht14.02.221
- A. A. Al-Swavih, Orient. J. Chem., 32, No. 6: 2841 (2016); 18. http://dx.doi.org/10.13005/ojc/320602
- J. Lu, G. Wei, Yu. Yu, X. Zhao, and Yi. Dai, Int. J. Electrochem. Sci., 12: 19. 2763 (2017); http://www.electrochemsci.org/papers/vol12/120402763.pdf
- 20. A. Pilipenko, O. Smirnova, S. Gura, O. Skorynina-Pohrebna, O. Khoroshev, and T. Shkolnikova, T., ARPN J. Eng. Appl. Sci., 15: 1657 (2020).
- A. Aladjem, J. Mat. Sci., 8: 688 (1973); 21.https://doi.org/10.1007/BF00561225
- 22. Z. J. Liu, X. Zhong, J. Walton, and G. E. Thompson, J. Electrochem. Soc., 163, Iss. 3: E75 (2016); https://doi:10.1149/2.0181603jes

O. M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, 17, Marshal Bazhanov Str., UA-61002 Kharkiv, Ukraine

 1 Fig. 1. Kinetic dependences of anodic oxidation of $\rm Ti_6Al_4V$ alloy in succinate acid solutions. Final voltage value U = 50 V. j_a , mA/sm²: 1-0.8; 2-2.0; 3-2.8; 4-4.0; 5-6.0. c_A , g/L: $a=0.5; \ b=1; \ b=5; \ c=10; \ d=25; \ e=50.$

 2 Fig. 2. Anodic polarization dependences obtained for the Ti_6Al_4V alloy in succinate electrolytes. $v_p = 10 \text{ mV/s.} c_A$, g/L: 0.5 (1); 1 (2); 5 (3); 10 (4); 25 (5); 50 (6).

³ Fig. 3. Dependences of duration of formation of the oxide film during oxidation of Ti_6Al_4V alloy in the galvanostatic mode in solutions of succinate acid. c_A , g/L: a-5; $\delta-10$; e-25; *г*—50: ∂—60.

⁴ Fig. 4. Dependences of duration of formation of the oxide film during anodic oxidation of Ti_6Al_4V alloy in succinate electrolytes on the final value of the cell voltage. c_A , g/L: a-5; $\delta-$ 10; *в*−25; *г*−50; ∂−60.

⁵ Fig. 5. Dependences of duration of formation of the oxide film for Ti_6Al_4V alloy in succinate electrolytes. j_a , mA/sm²: a=3; $\delta=5$.

 6 Fig. 6. Implants made of $Ti_{6}Al_{4}V$ alloy with an oxide coating obtained by electrochemical oxidation: a, δ —connecting plates; s—pad; z—fibula. ⁷ **TABLE**. Correspondence between voltage, thickness, and colour of films.

126
PACS numbers: 61.05.cp, 61.46.Np, 61.48.De, 62.23.Pq, 65.80.-g, 78.30.Na, 83.80.-k

Nanomodifying of Gypsum Binders with Carbon Nanotubes

V. N. Derevianko¹, N. V. Kondratieva², H. M. Hryshko³, and V. Y. Moroz³

¹SHEE 'Prydniprovs'ka State Academy of Civil Engineering and Architecture', 24-a, Chernyshevs'ky Str., UA-49600 Dnipro, Ukraine
²SHEE 'Ukrainian State University of Chemistry and Chemical Technology', 8, Gagarin Prosp., UA-49005 Dnipro, Ukraine
³Dnipro State Agrarian-Economic University, 25, Serhii Efremov Str., UA-49600 Dnipro, Ukraine

One of the directions in development of nanotechnologies used for production of building materials, development of theoretical and practical methods applied for improving the properties of finished products and operational constructions in Ukraine consists in use of nanosystems for regulation of material structure and binder properties. The hydration mechanism of mineral binders in the presence of nanomodifiers is quite poorly described in the scientific literature, but the results of laboratory studies confirm their significant impact on the technological process and changes in physical and mechanical properties. Studies on both the influence caused by nanomodifiers and the mechanism of gypsum binder hydration in the presence of nanomodifiers are topical. The goal of this article is studying the mechanism of hydration process, structure and properties of gypsum binders in the presence of carbon nanomodifiers. As revealed, introduction of carbon nanostructures into gypsum compositions affects, first of all, the rate of chemical reactions (hydration of binders), morphology of crystals and composition structure. Use of a relatively small amount of modifier makes it possible to change the structure of mortar or concrete, to increase significantly the strength characteristics and to improve the physicochemical properties. Carbon nanotubes (CNTs) are one of modifiers. They are mainly neutral with respect to the components of the binder solution and affect the hydration process by increasing the surface energy, creating crystallization centres and nanoreinforcing the structure. For achieving a more efficient action of the nanomodifier, mechanical or chemical destruction of separate chemical bonds on the surface of nano-

127

tubes is applied (functionalization). Functionalization of CNTs' surface gives an opportunity to disperse them more evenly throughout the bulk of the modified material; it also contributes to reduction of sedimentation effect and provides chemical interaction between nanotubes and matrix of the substance. Modification of gypsum with nanomaterials increases its compression strength and bending strength as well as water tightness. It is experimentally established that the optimal concentration of CNTs with the greatest increase in strength observed is of 0.005-0.05% of the binder dry mass. Providing the same content of nanomodifiers in the gypsum matrix (0.035%), the maximum increase of compression strength (28-30%) is achieved by means of using CNTs functionalized with hydroxyl groups.

Одним із напрямів розвитку нанотехнологій виробництва будівельних матеріялів, розробки теоретичних і практичних метод поліпшення властивостей готових виробів та експлуатаційних споруд в Україні є використання наносистем для реґулювання структури матеріалів і властивостей в'яжучих речовин. Інформації щодо механізму процесів гідратації мінеральних в'яжучих речовин у присутності наномодифікаторів в науковій літературі достатньо мало, але результати проведених лабораторних досліджень підтверджують значний вплив їх на технологічний процес і зміни фізико-механічних властивостей. Дослідження впливу та механізму процесу гідратації гіпсових в'яжучих у присутності наномодифікаторів є актуальними. Мета статті — дослідження механізму процесу гідратації, структури та властивостей гіпсових в'яжучих у присутності вуглецевих наномодифікаторів. Зроблено висновок: введення в гіпсові композиції вуглецевих наноструктур впливає в першу чергу на швидкість хемічних реакцій гідратації в'яжучих речовин, морфологію кристалів і структуру композиції. Використання достатньо незначної кількости модифікатора дає можливість змінити структуру розчину або бетону та значно підвищити міцнісні характеристики, поліпшити фізико-хемічні властивості. Одним із наномодифікаторів є вуглецеві нанотрубки (ВНТ), які в основному нейтральні по відношенню до складових розчину в'яжучої речовини та впливають на процес гідратації за рахунок збільшення поверхневої енергії, створення центрів кристалізації та наноармування структури. Для більш ефективної дії наномодифікатора проводиться руйнування механічним або хемічним способом (функціоналізація) окремих хемічних зв'язків на поверхні нанотрубок. Функціоналізація поверхні ВНТ уможливлює більш рівномірно дисперґувати їх по всьому об'єму модифікованого матеріялу, сприяє пониженню седиментаційного ефекту та забезпечує хемічну взаємодію між нанотрубками та матрицею речовини. Модифікація гіпсу наносистемами збільшує його міцність на стиск і вигин, а також водонепроникність. Експериментально встановлено, що оптимальна концентрація ВНТ становить 0,005-0,05% від сухої маси в'яжучого, за якого спостерігалося найбільше збільшення міцности. За однакового вмісту наномодифікаторів у гіпсовій матриці (0,035%) максимальний приріст міцности за стиснення досягається з використанням ВНТ, функціоналізованих гідроксильними групами, і становить 28-30%.

Key words: nanomodifying, gypsum binders, carbon nanotubes, hydration, nanosystem, solidified (hardened) structure.

Ключові слова: наномодифікування, гіпсові в'яжучі, вуглецеві нанотрубки, гідратація, наносистема, затверділа структура.

(Received 9 March, 2021; in revised form, 18 March, 2021)

1. PROBLEM STATEMENT

The concept of developing building materials science is aimed at development of modern materials with their properties being superior to existing ones. A variant of solving the problem may consist of the use of nanotechnology, which is in its infancy, as there are no theoretical provisions for creating bulk materials. There are several lines of research on development of nanotechnologies for production of building materials, development of theoretical and practical methods to improve the properties of products and service facilities [1-3].

One of these lines in Ukraine is presented as use of nanosystems to regulate the structure of materials and in accordance with the properties of binders. The hydration mechanism of mineral binders in the presence of nanomodifiers is quite poorly described in the scientific literature, but the results of laboratory studies confirm their significant impact on the technological process and changes in physical and mechanical properties.

The present article is concerned with solving problems of theoretical generalization and studying complex technological processes of hydration of solutions with nanomodifiers added, their influence on structure formation and physical and mechanical properties of binders, relationship with the composition of raw materials and technological process of receiving products.

2. THE AIM OF THE ARTICLE

The goal of this article is studying the mechanism of hydration process, structure and properties of gypsum binders in the presence of carbon nanomodifiers.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Carbon nanotube-based modifications of composite materials located, according to the authors [4], on edges of separate crystals of hydrated calcium silicate contribute to filling microcavities and connecting them to each other. At the same time, carbon nanotubes (CNTs) of smaller length bind structural formations of short order, while long nanotubes bind crystallites that are more distant.

The most scientific hypotheses are based on the assumption that carbon nanoparticles (CNPs), carbon nanotubes (CNTs) are crystallization centres by means of increasing the phase interface surface and changing the surface energy of the system. Gypsum structure is mainly formed by means of changing the input parameters that is obviously insufficient as far as this process is prolonged, and it is determined by numerous parameters (volume, temperature, pressure, concentration of source components, diffusion rate, crystallization, *etc.*).

According to the experimental studies performed, general state of the system can be characterized using chemical potential or using changes in thermal energy [5]. The theoretical assumption is that adding nanoparticles with a large specific surface changes properties of the system, *i.e.*, the first stage of controlling of the process of hydration with nanoparticles can be represented as follows:

$$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O + 1.5H_2O + nanoparticles \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O.$$
 (1)

The process of calcium sulphate hemihydrate transition to calcium sulphate dihydrate is studied in the article; change of conditions and hydration rate in the process of the hydration can change the structure of crystals as well as their spatial structure and filling of frame that is never less important. In research studies [6, 7], it was found that, by means of changing the morphology of gypsum crystals (through adsorption modification), we can change the strength of crystallization structures on the base of calcium sulphate dihydrate.

Formation of structure of gypsum binders can be regulated by means of changing the rate of calcium sulphate hydration [8, 9]. In turn, this depends on the hemihydrate solubility rate and is subject to the laws of diffusion [10]:

$$\frac{dc}{dt} = SD \frac{C_1 - c}{\delta}, \qquad (2)$$

where dc/dt is amount of substance dissolved per unit of time; D diffusion coefficient; S—specific surface of the soluble substance; C_1 —concentration of saturated solution; c—actual concentration at the given moment of time; δ —thickness of the diffusion layer.

Changing the rate of calcium sulphate dissolution may affect the structure of the material. In turn, the rate of crystal formation depends on the surface energy. If the surface energy at the interface between the crystal and the solution decreases, the stability of the system is improved. The amount of energy can be changed through adsorption of surface-active substances (surfactants). There is dependence (Gibbs equation) between the excess of material in the surface layer and its concentration in the solution [10, 11]:

$$G = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right), \tag{3}$$

where $\partial \sigma / \partial c$ is surface energy; *c*—concentration of the additive; *G*—adsorption of the additive; *R*—gas constant; *T*—absolute temperature.

Concentration of initial components, volume, temperature and pressure inside the system change during hydration of gypsum binders or other mineral compounds. Due to this, composition of the solution is changed. This system can be characterized by a chemical potential μ_1 .

Chemical potential of additives can be presented as a coefficient of intensity (degree of stress) of substance chemical energy in the system (it can be viewed as the product of the intensity factor and the power factor, and, at the same time, capacity factor is the number of moles or the concentration of the substance):

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{P,T,n_2,n_3,\dots},$$
(4)

where P, T, $\{n_i\}$ mean stability of pressure, temperature, numbers of moles of all areas except first one.

Increase of chemical energy can be presented as a chemical energy intensity factor of the given substance in the system. Thus, chemical potential is the measure of change of the specific function at constant parameters and masses (concentrations) of all materials, except mass (concentration) of the component being variable in the system. Then, chemical potential can be considered as a thermal effect:

$$\overline{(Q_V)} = -\Delta U \text{ or } \overline{(Q_P)} = -\Delta H ,$$
 (5)

where Q_V is isochronal thermal effect; Q_P —isobaric thermal effect; ΔU —change of internal energy; ΔH —thermodynamic function of enthalpy.

Use of modifying additives is an effective technological method of purposeful influence on these processes. Solving tasks of optimal modification requires determining the relationship between the type, composition, concentration and method of controlling and obtaining the functional characteristics of binders. This system includes a rather complicated, but very important process—it is a physical and chemical mechanism of interaction between components during transition of solution into artificial stone. Developing theoretical explanation of this mechanism will give an opportunity to organize a highly efficient control of the hydration process.

When considering the process of hydration and structure formation of gypsum binders, physical and mechanical tests were performed within the frames of this work in order to determine influence of nanosystems on these processes. Possibilities of developing theoretical supports for the purpose of practical application for regulation of hardening processes aimed at improved properties of solutions and concretes were considered too.

The following materials were used in the work: gypsum binder (Table 1), plasticizer (Sika Wiskogret) and distilled water. Multilayer carbon nanotubes (CNTs) were used as nanomaterials; their parameters are presented in Table 2.

The following substances were also used in our studies: carbon nanoparticles (CNPs), carbon nanotubes functionalized (CNTs-OH, CNTs-COOH). These are CNTs' surfaces chemically modified with functional groups, for example, hydroxyl one or carbonyl one [12– 16]. For CNTs oxidation with hydroxyl groups used, a mechanochemical method is used [17, 18], which consists in a joint grinding of CNTs and alkali during 60 minutes (Fig. 1).

Carboxylation was carried out through the interaction of nanotubes with various mineral acids [19-21] (chromium salts and manganese salts in oxidation stages, hydrogen peroxide).

Figure 2 shows CNTs after ultrasound processing. Functionalised CNTs (unlike initial ones) do not form large agglomerates and are well separated.

A gypsum binder with the addition of a surfactant (which was predetermined in amount of 0.4% of the binder mass) was used as a reference sample (Table 3).

A uniform distribution of nanoparticles in matrix volume is an

Curraum hindon	W/C 0/	Solidification	periods, min	Strength,	MPa
Gypsum binder	W/G, 70	start	end	compression	bending
G-5	65	7	12	3.35	2.1

TABLE 1. Characteristics of the gypsum binder.

TABLE 2. Properties of multilayer carbon nanotubes.

Names of materials	Number of layers	Length	Diameter	Specific surface	Frequency
Multilayer CNTs	not more than 30	$2-5~\mu m$	10-60 nm	$120 \text{ m}^2/\text{g}$	95



Fig. 1. Schemes of functionalised carbon nanotubes: *a*) with carboxyl groups; *b*) with hydroxyl groups.



Fig. 2. Photomicrographs of multilayer carbon nanotubes: (a) pure CNTs; (b) modified CNTs.

TABLE 3.	Composition	and properties	of the rea	ference sample.
----------	-------------	----------------	------------	-----------------

Gypsum, %	Surfactant, %	W/G,~%	$_{\rm pH}$	Solidif period	ication s, min	Strength,	MPa
				start	end	compression	bending
100	0.4	59	7.2	6	8	4.6	2.2

important factor of production technology for creating optimal crystallization conditions [13, 14]. This means that the modifying additive (despite its insignificant concentration) must be evenly distributed in the medium of the solidifying material.

In Johann Plank's works [15], it was noted that, during binder modification with multilayer carbon nanotubes including calcium ions and polycarboxylate superplasticizer, there is a moderate increase of concrete strength for 28 days not more than 30%, which is related with insufficient degree of CNTs' dispersion due to deposition of calcium ions to the surface of separate nanotubes.

The developed technology of producing samples includes dispersion (in an ultrasonic mixer) of nanoparticles (carbon nanotubes, activated nanotubes) in a concentrated solution of plasticizer (in our investigations, it is Sika plasticizer) and water according to the corresponding regime. Homogeneity is controlled based on optical density and zeta potential. Then, the dispersed solution is mixed in a turbine mixer with water in quantity corresponding to the watergypsum ratio for the given batch of the binder.

Samples-beams are made according to the standard method according to DSTU B B.2.7-82 2010.



Fig. 3. Dependence curves of heat-release intensity during hydration of calcium sulphate hemihydrate: *1*—gypsum; *2*—gypsum+CNTs-OH; *3*—gypsum+CNTs-COOH.



Fig. 4. Rietveld diagram of gypsum hardening over time for G-5: 1—after the 1st cycle; 2—after the 18th cycle.

Main testing methods are as follow: chemical tests for determination of changes in pH of the environment; physical tests—electron microscopy, infrared microscopy, x-ray phase analysis, calorimetric studies; mechanical tests for determination of strength properties.

In the process of performing studies, the following tasks were set: 1) to investigate dispersion of the modifier in the bulk of the binder; 2) to study the influence of hydration-process mechanism and properties of gypsum binders in the presence of CNTs.

Hydration is a physical and chemical transformation of a binder solution into a hardened stone (effectiveness of this process is determined by properties of this stone). Regulation of it by means of various factors gives an opportunity to change mineralogical composition and structure of the hardened solution and its properties. By means of nanoadditives introduced, fundamentally new materials can be obtained (with properties of the next higher order in comparison with properties of existing materials).

As mentioned above, this process can be represented with a chemical potential, *i.e.*, coefficient of intensity (degree of stress) of substance chemical energy in the system. Chemical potential can be viewed as a thermal effect giving an opportunity to regulate the rate of physical and chemical transformations and structures.

Thus, calorimetric studies of gypsum-water solutions and gypsum-water-nanoadditive compositions showed an increase in heatrelease intensity during hydration of gypsum in the presence of nanoadditives (Fig. 3). This indicates the possibility of controlling the process of hydration and solidified (hardened) structure formation in order to provide required properties of mineral binders.

During studies with the use of x-ray diffractometer (X'Pert PRO MPD 3040/60 Fa. PANalytical, Institute of Ceramic, Glass and Building Materials—IKGB TU Bergakademie Freiberg), the hydration processes of the initial mineral binder (gypsum plaster) and this binder modified with carbon nanotubes were analysed in time (Figs. 4, 5; Table 4).

The x-ray photograph (Fig. 5, curve 1) of the gypsum sample shows significant amounts of calcium sulphate hemihydrate (24%) and calcium sulphate dihydrate (up to 67%) after the 1st hardening cycle (5 min 16 sec). The hydration process is completed at the 18th cycle (Fig. 5, curve 2), *i.e.*, after 95 minutes. Main-intensity impulses of the rejected lines of calcium sulphate dehydrate correspond to 6200, 4250 and 3300.

Data from the x-ray photograph of CNTs-modified gypsum binder hardening are indicative of the hydration process intensification. The hydration process is also completed at the 18th hardening cycle (upon expiration of 95 minutes); however, calcium sulphate dehydrate formation rate is considerably higher. The lines of main im-



Fig. 5. Rietveld diagram of gypsum hardening over time for G-5 modified with CNTs: 1—after the 1st hardening cycle; 2—after the 18th hardening cycle.

TABLE 4. Changes in mineralogical composition of calcium sulphate hemihydrate in the time (by weight %).

Hardening cycles	$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$CaSO_4$	Impurities
Mineralogical composition of unmodified calcium sulphate hemihydrate after the 1^{st} harden- ing cycle, Curve 1, Fig. 4	24	67	4	5
Mineralogical composition of unmodified calcium sulphate hemihydrate after 18 hardening cycles, Curve 2, Fig. 4	5	86	4	5
Mineralogical composition of modified calcium sulphate hemi- hydrate after the 1^{st} hardening cycle, Curve 1, Fig. 5	14	77	4	5
Mineralogical composition of modified calcium sulphate hemi- hydrate after 18 hardening cy- cles, Curve 2, Fig. 5	1	93	1	5

pulses of calcium sulphate dehydrate correspond to 11300, 9900, 6000 (Fig. 6).

During hydration of unmodified gypsum plaster within the 18 cycles (95 minutes), the process is running with formation of $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ in the amount of up to 86%. Under the same conditions, hydration of the modified gypsum reaches the level of 93% and amount of unreacted $CaSO_4$ is even slightly decreased (Table 4).



Fig. 6. Intensity of calcium sulphate hemihydrate hydration process.

Results of quantitative x-ray diffraction analysis using the Rietveld method are presented in Table 4.

The follow-up analysis of x-ray photographs shows that, when adding CNTs, the hydration process is intensified and the transition of calcium sulphate hemihydrate to dihydrate is more complete. It is also confirmed by comparison of x-ray photographs of hydration process intensity (Figs. 6, 7).

Analysis of performed studies shows that one of high-impact factors affecting the mechanism of physical and chemical interactions in a dispersed medium is surface energy that should be taken into account, when creating a model.

We see the process of hydration of mineral binders as a system, which changes over time and undergoes macro \rightarrow micro \rightarrow nano \rightarrow micro \rightarrow macro stages.

At the macro-micro-nano stage, the structure is partially destroyed to nanoscale elements, since the destruction of main impurities (5 to 15% or more) in the binders does not occur [13].

The studies have determined the influence of carbon nanoadditives on the change of pH composition, which is also an important factor in the control during hydration of binders. According to the data presented in Fig. 8, it is evident that, at increased concentration of carbon nanotubes, there is an increase of the value of the



Fig. 7. Intensity of hydration process of calcium sulphate hemihydrate modified with CNTs.

colloidal solution pH from 7.2 to 8.1, which affects the processes of gypsum hydration and, consequently, the processes of structure formation and physical and mechanical properties of final material. It is established that, in this case, the increase of the hydrogen index (pH) leads to increase of the gypsum binder strength.

Based on the above, we can conclude that thermodynamic curves reflect the possibility of implementing hardening processes in conjunction with achieving necessary technological characteristics: times of setting, rheological properties, structure, *etc*.

In studies performed in the sphere of building materials science, the main task consists in developing the structure of materials with given properties, and an important factor of influence caused by nanoadditives is their quantitative content (Fig. 9).

Figure 10 presents data of compression tests of samples with the addition of pure CNTs and carbon nanotubes functionalized with hydroxyl groups. In this case, content of the nanoadditive was 0.035% of the binder mass. It has been found that oxidized CNTs contribute to a more intense increase in strength (up to 28%) compared to unmodified tubes.

Microstructure analysis of gypsum composition samples (Fig. 11) shows that, without a nanoadditive, the structure of gypsum crys-



Fig. 8. Histogram of changes in hydrogen index value (pH) of the mixing water.



Fig. 9. Histogram of the effect caused by carbon nanotubes on the strength of gypsum binder.

tals formed is characterized by a significant number of pores (Fig 11, a). Modification by carbon nanotubes gives an opportunity to form structures with close packing of crystal hydrates with an increased area of contacts between crystals of new growths (Fig. 11, b, c).

This leads to a significant increase in the strength of gypsum material. It can be assumed that CNTs' additives play the role of 'crystallization centres' with gypsum matrix structuring occurring throughout their surface that gives an opportunity to achieve an increased strength of gypsum composition. This is because the



Fig. 10. Histogram of dependence of gypsum-based composite compressive strength on the surface functionalization of carbon nanotubes.

number of crystallization centres per unit volume increases and crystals partially penetrate in each other creating a spatial network connecting the entire gypsum stone into a comprehensive whole.

Considering chemical potential as a factor of the energy system intensity, we should take into account not only the characteristics of the input factors, but also changes in the hydration process. Control and regulation of input parameters is not a significant problem, but control and regulation of system changes require a theoretical representation of the hydration process over time, and only then, we should select factors capable controlling the structure formation. The effect of CNTs' nanomodifiers is as follows.

Sorption of Ca^{2+} on the nanotube surface promotes supersaturation of the solution near the surface and, consequently, accelerates crystallization of calcium sulphate dihydrate. Thus, it contributes to a more complete and fast transition of $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ to $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Probably nanotubes attract crystals and form dense structure (Fig. 11) due to their high surface energy, *i.e.*, nanotubes act as crystallization centres with a larger number of calcium sulphate dihydrate crystals formed on their surface that increases physical and mechanical properties.

It is also possible to explain the structure of forming solid particles in positions of the close and remote coagulation. With the help of fully hydrated gypsum binder, water forms a shell around solid phase particles that corresponds to fixation of calcium sulphate dihydrate particles in the position of remote coagulation.

If gypsum dispersion includes particles of a typical size of about 100 nm, distance between them decreases by an order or more that



Fig. 11. Photomicrographs of the gypsum plaster structure: a) gypsum plaster; b) gypsum modified with pure CNTs; c) gypsum modified with hydroxyl groups.

corresponds to closing particles in the area near coagulation. This leads to an increase in cohesive forces between contacting particles, which is accompanied by an increase in their strength and, consequently, an increase in gypsum strength physical and mechanical properties.

Influence of CNTs on the intensity of heat release during gypsum



Fig. 12. IR spectroscopy of gypsum compositions.

hydration indicates the possibility to intensify hydration process for achieving required technological characteristics—strength, installation time, *etc*. An increased crystallization rate of modified gypsum samples is reached by means of introducing the nanomodifiers with a high surface area and a high reactive capacity.

IR spectroscopy studies (Fig. 12) have revealed reduced intensity of frequency oscillations for gypsum composition modified with CNTs providing a slight change in the frequency of valence oscillations. There are noticeable differences in the area of high frequencies (over 1000 cm⁻¹). These frequencies correspond to oscillations of hydrogen atoms in hydrogen bonds (lower frequencies of about $1000-2000 \text{ cm}^{-1}$) and covalent bonds (of about 3000 cm⁻¹). There are also frequencies of dry mixture oscillations (of about 800 and 1600 cm⁻¹). Shifts of hydrogen frequencies are not yet entirely clear. They may probably occur through the fragment boundaries, and, in the real system, they will not be observed. Shift of the peaks corresponding to the hydrogen bonds (1000-2000 cm⁻¹) in the area of lower frequencies may also be caused through the transfer of charge from the CNTs to the gypsum surface as well as through the weakening of hydrogen bonds O–H. Changes in frequency of calcium valence oscillations in the gypsum structure (433 cm⁻¹ without CNTs and 341 cm⁻¹ with CNTs) may indicate interaction of calcium sulphate with the CNTs [12].

4. CONCLUSIONS

Addition of carbon nanostructures to gypsum compositions creates

conditions for the formation of a high-density structure with a finegrained coating that indicates increased strength characteristics of the material. Carbon nanostructures play the role of reinforcing discrete structure of gypsum systems.

Chemical functionalization of carbon-nanotube surface gives an opportunity to disperse nanoparticles more evenly throughout the bulk of the modified material; it also contributes to reduction of sedimentation effect and provides chemical interaction between nanotubes and matrix of the substance.

Modification of gypsum with nanoparticles increases its compression strength and bending strength as well as water tightness. It was experimentally established that the optimal concentration of CNTs with the greatest increase in strength observed was of 0.005-0.05% of the binder dry mass.

Increased efficiency of modifying gypsum systems with functionalized nanotubes has been established, and this can be a line of studies aimed at development of modern building materials.

REFERENCES

- V. V. Reshetnyak, V. E. Vaganov, S. Yu. Petrunin, A. G. Chumak, and M. Yu. Popov, *Stroitel'stvo*, *Materialovedenie*, *Mashinostroenie*, 67, Iss. 67: 261 (2013) (in Russian).
- 2. M. A. Sanytsky, H.-B. Fischer, R. A. Soltysik, and S. W. Korolko, *Internationale Baustofftagung 'Ibausil'*, *Tagungsband 1* (2003), p. 0211 (in German).
- 3. A. Ye. Kononiuk, *Obobshchyonnaya Teoriya Modelirovaniya: Nachala, Kniga 1* (Kyiv: Osvita Ukrayiny: 2012), Ch. 1 (in Ukrainian).
- 4. P. V. Kryvenko, K. K. Pushkariova, V. B. Baranovskyi, M. O. Kochevykh, Ye. G. Khasan, B. Ya. Konstantynivskyi, and V. O. Raksha, *Budivel'ne Materialoznavstvo: Pidruchnyk* (Ed. P. V. Kryvenko) (Kyiv: Lira-K: 2015) (in Ukrainian).
- 5. A. Yu. Zakgeym, Obshchaya Khimicheskaya Tekhnologiya: Vvedenie v Modelirovanie Khimiko-Tekhnologicheskikh Protsessov: Uchebnoe Posobie (Moscow: Logos: 2012) (in Russian).
- 6. A. A. Pashchenko, V. P. Serbin, and Ye. A. Starchevskaya, *Vyazhushchie Materialy* (Kiev: Vysshaya Shkola: 1985) (in Russian).
- 7. K. K. Pushkariova and M. O. Kochevykh, *Materialoznavstvo dlya Arkhitektoriv* ta Dyzayneriv: Navchal'nyy Posibnyk (Kyiv: Lira-K: 2018) (in Ukrainian).
- 8. A. V. Volzhenskiy, Yu. S. Burov, and V. S. Kolokolchikov, *Mineral'nyye Vyazhushchie Veshchestva (Tekhnologiya i Svoistva): Uchebnik dlya Studentov Vuzov* (Moscow: Stroyizdat: 1979) (in Russian).
- 9. P. F. Gordashevskiy and F. V. Dolgoryov, *Proizvodstvo Gipsovykh Vyazhushchikh Materialov iz Gipsosoderzhashchikh Otkhodov* (Moscow: Stroyizdat: 1987), p. 104 (in Russian).
- 10. O. P. Mchedlov-Petrosyan and V. I. Babushkin, *Kristallografiya*, **6**, No. 6: 933 (1961) (in Russian).
- 11. W. M. M. Heijnen and P. Hartman, Journal of Crystal Growth, 108: 290 (1991).

- S. Y. Petrunin, L. V. Zakrevska, and V. Ye. Vaganov, XXII International Science and Technology Conference Proceedings 'Starodubov Readings. Construction, Materials Science, and Engineering' (April 19–21, 2012, Dnipro), vol. 64, p. 74 (in Ukrainian).
- 13. V. Derevianko, N. Kondratieva, N. Sanitskiy, and H. Hryshko, *Journal of Engineering Science*, XXV, No. 3: 74 (2018); http://doi.org/10.5281/zenodo.2557324
- V. Derevianko, N. Kondratieva, and H. Hryshko, *French–Ukrainian Journal of Chemistry*, 6, No. 1: 92 (2018); https://doi.org/10.17721/fujcV6I1P92-100 (in Ukrainian).
- 15. L. Kondofesky-Mintova and J. Plank, Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete: Proceedings Tenth International Conference (October 2012, Prague), p. 423.
- 16. V. G. Zavodynskyi, Komp'yuternoye Modelirovanie Nanochastits i Nanosistem: Spetskurs (Moscow: Fizmatlit: 2013), p. 174 (in Russian).
- Yu. V. Ustinova, S. P. Sivkov, and V. M. Aleksashin, *Bulletin of MSUCE*, No. 7: 130 (2012); https://cyberleninka.ru/article/v/izuchenie-kristallizatsiidvuvodnogo-gipsa-v-prisutstvii-polimernyh-dobavok-1
- V. V. Belov, A. F. Buryanov, G. I. Yakovlev, V. B. Petropavlovskaya, H.-B. Fisher, I. S. Mayeva, and T. B. Novichenkova, *Modifikatsiya Struktury i Svoistv Stroitel'nykh Kompozitov na Osnove Sul'fata Kal'tsiya* (Moscow: De Nova: 2012) (in Russian).
- M. A. Sanytskyi and N. V. Kondratieva, III All-Ukrainian Science and Technology Conference 'Modern Trends in the Development and Production of Silicate Materials' (September 5–8, 2016, Lviv), p. 93 (in Ukrainian).
- 20. A. F. Gordina, Yu. V. Tokarev, G. I. Yakovlev, Ya. Kerene, and E. Spudulis, *Building Materials*, **2**: 34 (2013) (in Russian).
- 21. *Fizika i Khimiya Poverkhnosti. Kniga I. Fizika Poverkhnosti* (Eds. M. T. Kartel and V. V. Lobanov) (Kyiv: O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry of the N.A.S. of Ukraine–Interservis LLC: 2015) (in Ukrainian).

© 2022 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні.

PACS numbers: 75.50.Tt, 81.05.Zx, 81.07.-b, 81.16.-c, 81.20.Fw, 81.20.Ka

An Overview of Iron Oxide Nanoparticles: Characterisation, Synthesis, and Potential Applications

Ayad Mohammed Nattah¹ and Ahmed Hashim²

¹College of Materials Engineering, Department of Physics, University of Babylon, Hillah, Iraq ²College of Education for Pure Sciences, Department of Physics, University of Babylon, Hillah, Iraq

Iron oxide nanoparticles have gained recently much attention due to their outstanding applications including gas sensors, catalysis, optical magnetic recording, electronic devices, and biomedical applications. Different methods have been employed in order to generate iron oxide nanoparticles of required size and morphology to use potentially in many field sectors. In this review, summaries of importance, structure and properties of Fe_2O_3 nanoparticles are demonstrated. Recently, a number of researchers have been developed synthesis methods for obtaining iron oxide nanoparticles, which are classified into basic methods: physical, chemical and biological syntheses. A detailed overview of different applications for iron oxide nanoparticles is presented.

Наночастинки оксиду Феруму останнім часом привернули велику увагу завдяки своїм видатним застосуванням, що включають газові датчики, каталізу, оптичний магнетний запис, електронні пристрої, а також біомедичні застосування. Різні методи були використані для того, щоб ґенерувати наночастинки оксиду Феруму необхідного розміру та морфології для потенційного використання в багатьох секторах поля діяльности. У цьому огляді продемонстровано резюме важливості, структури та властивостей наночастинок Fe_2O_3 . Останнім часом ряд дослідників розробили методи синтези одержання наночастинок оксиду Феруму, які класифікуються на основні методи: фізична, хемічна та біологічна синтези. Представлено детальний огляд різних застосувань для наночастинок оксиду Феруму.

Key words: iron oxide, nanoparticles, nanofabrication, characterisation.

Ключові слова: оксид заліза, наночастинки, вироблення, характеризація.

145

(Received 21 April, 2021; in revised form, 26 April, 2021)

1. INTRODUCTION

Nanotechnology has greatly contributed in several fields of research and considered as a gate of the revolutionary technology in the 21st century. This technology has seen recently an emerging area of science and become a powerful tool for new nanosize particles and their applications [1]. The science of nanotechnology includes the controlling of atoms and molecules for creating new materials with different useful applications in various fields [2]. Nanomaterials have gained a great deal of attention due to their excellent optical, electrical, magnetic, and catalytic properties. As well known, the nanomaterials' properties and their potential applications have significant influence by means of phases, sizes, and morphologies. Thus, much attention has been paid for synthesis of nanostructured materials with controlled and novel morphologies [3].

Iron oxide nanoparticles at a size range 1–100 nm have gain a great deal of interest due to its unique magnetic properties, which have a great impact in electronics, medicine, and modern science. Iron oxide is defined as mineral compound and shows different polymorphic forms including maghemite (γ -Fe₂O₃), hematite (α -Fe₂O₃) and magnetite (Fe₃O₄) [4]. The iron oxide at nanoscale have been widely applied in different potential applications such as solar cells [5, 6], pigments and paints [7], gas sensors [8], photocatalyst [9–11], fuel cell [12, 13], optical fibres and telecommunication [14, 15], future lithium batteries [16], biosensors [17], photo-detectors [18], sequestration of pollutants [19], drug delivery [20, 21].

Iron oxide nanoparticles are commonly produced by using two main methods: top-down and bottom-up method. Top-down route involves mainly physical methods, whereas bottom-up routes mainly include chemical and biological methods for fabrication of the nanoparticles [22]. Chemical methods are the most decisive methods in widely applied production of iron oxide nanoparticles. The most common chemical methods are such as hydrothermal, sol-gel, microwave, coprecipitation, *etc.* However, the preparation procedures are too complex and generally required high temperatures [23, 24]. To overcome these limitations, it has been recently flame synthesis, which has a great benefit comparing with wet chemical methods [25]. This method has shown to be an economic, easy, simplest, scalable process suitable for achieving high production rates [26].

There are two basic routes employed to produce the nanoparticles, which are classified into bottom-up and top-down ones. The bottom-up route involves gas-phase and liquid-phase methods. In the literature, the bottom-up approach includes a variety of synthesis methods to produce the nanoparticles such as hydrothermal, co-precipitation, sol-gel, microwave, *etc.* However, the limitations and drawbacks of these methods in term of cost, efficiency and complexity are great challenge [23, 24]. As proven in recent year, gas-phase processes can be considered as one of the most effective ways to generate nanoparticles. This approach possesses advantages including large scale-production, single-step and continuous process, high purity of products. Moreover, it does not involve all the extensive steps related to wet-chemistry methods [25, 26]. Flame synthesis has enormous valuable comparing the wet chemical processes [25]. Combustion synthesis is the cost effective method and has become simplest route for fabrication of the nanoparticles. Generally, flame synthesis occurs as a single-step process, while wet chemical methods take multiple steps. Most importantly, combustion synthesis has proven to be an easily scalable process that can achieve high product yields and large continuous production quantity [26].

2. SYNTHESIS METHODS OF IRON OXIDE NANOPARTICLES

The most common approaches for producing iron oxide nanoparticles are including physical, chemical and biological ones. The selection of each method of synthesis has significant influence on producing iron oxide with a desired size, shape, structure and magnetic properties. The main approaches to synthetize iron oxide nanoparticles, highlighting advantages and limitations of each technique are as follow [4].

2.1 Chemical Methods

2.1.1. Sol-Gel

Sol-gel processing and a wet chemical-synthesis approach are widely used to synthesize magnetic nanoparticles. In this method, the process starts with a chemical solution as precursor undertake different forms of hydrolysis and polycondensation reactions. The solution is then stirring to make a sol. The sol is then dried to form a gel by using chemical reaction. The basic catalysis leads to producing a colloidal gel, while a polymeric form of the gel is produced by means of acid catalysis. The particles produced in this method are significantly influenced by the rate of condensation and hydrolysis. The set of solvent parameters, namely, concentration, pH, and temperature, have impact on the size of the particles too [27, 28].

2.1.2. Hydrothermal Synthesis

The hydrothermal synthesis methods can be described as any heteroge-

neous reactions for synthesizing inorganic materials. The process is carried out by using aqueous solution above ambient temperature above 200°C and higher pressure more than 2000 psi [29]. In this method, the experimental procedure involves dissolving the reactants in the water. Then, the solvent will be heated above the boiling point for the desired duration [30].

The nanoparticle size increases, when both the amount of water and the time of reaction increase.

2.1.3. Co-Precipitation

The co-precipitation method is the most commonly used as promising route for generating iron oxide nanoparticles. This method has many advantages such as simplicity, productivity, requires less procedures and hazardous materials, and, therefore, become widely employed for biomedical applications. The production of the iron oxide nanoparticles is undertaken by an ageing of stoichiometric mixture of ferric salts and ferrous in aqueous media [31]. Nanoparticle size, shape, and composition influence significantly on the used salts, the pH of the solution, the temperature, the ratio of Fe^{2+} and Fe^{3+} , and the media ionic strength. Generally, this method is low cost and becomes much convenient for a very high production rate. However, the great challenge is in the nanoparticles involving their aggregation and large size distribution [32].

2.1.4. Microwave Method

Microwave method has gain much interesting due to simpler, low cost, a shorter crystallization time, and more energy efficient technique to synthesize new improved nanostructural materials and short crystallization time comparing with the conventional heating methods [33]. Therefore, microwave method is a convenient technique for preparing nanocrystalline oxides with possible formation of new metastable phases and rapid heating to reach the required temperature. The microwave route has been developed by Mohammadi *et al.* [34] for preparing iron oxide nano-particles. In this method, the experimental reaction happens by mixing a solution of starting materials Fe(NO₃)·2.9H₂O and urea. Then, the irradiation process for the mixed solution takes place under 540 W microwaves for 6 min. Finally, the calcination process undertakes for the prepared sample at 800°C for 4 hours to obtain the Fe₂O₃ nanoparticles.

2.2. Physical Method

The nanoparticles can be generated by using a number of physical methods including laser ablation, chemical vapour decomposition, plasma synthesis, and combustion synthesis. However, the most important challenge with this method is the inability for controlling the particle size in the nanometre range [35].

2.2.1. Gas-Phase Deposition

This route involves both chemical vapour deposition (CVD) and physical vapour deposition. In this method, iron is a raw material and is used as metal for production of different products and outcome. The physical vapour deposition method is unique to form the composite and thin film of nanoparticles. In this method, the particles' formation takes place because of the consolidation due to thermal treatment of composites onto a surface. In addition, the particles' formation takes place because of the supersaturation precursor molecules in the gaseous phase. The CVD method has many advantages in case of producing the large scale and quality thin films and nanotube of iron oxide. Besides, the produced particles by gas-phase deposition are commonly of high purity comparing with liquid-based synthesis. However, the most important challenge with gas-phase deposition technique is the risk of contamination [36].

2.2.2. Thermal Decomposition

Thermal decomposition is effective and easiest route for generating iron oxide nanoparticles. This method is based on the hightemperature thermal decomposition of organometallic or coordinated iron precursors in organic solvents to obtain the iron oxide nanoparticles. In this method, the organometallic compound is used as precursor molecules, and heating it leads to the production of iron oxide nanoparticles. Then, the heating process of the precursor causes decomposition of the iron oxide molecules. Iron oxide nanoparticles are produced at outstanding quality and size range about 15 nm. However, the method of thermal decomposition frequently involves complicated precursor synthesis, requires high temperatures and inert conditions [37].

2.2.3. Ball-Milling Method

The ball milling is a simplest and inexpensive mechanical technique for producing iron oxide nanoparticles from the bulk. In this method, reducing the size of the larger particles is undertaken by impact as the balls drop from near the top of the shell. The ball milling method is efficient to produce of different-type nanoparticles on an industrial scale. The nanoparticles produced are uniform and small sized and exhibit different properties [38].

2.2.4. Pyrolysis

The pyrolysis method is most commonly used for synthesis of nanoparticles. This method has many advantages and outstanding due to the cost-effective, efficient, simple, continuous process. The reaction takes place in this method, when the precursor (liquid or vapour) burn with the flame. Then, at high pressure, the precursor is transferred into furnace that leads to recover nanoparticles. It can be improved in the evaporation process by using plasma or laser instead of flame in order to reach high temperatures [38].

2.2.5. Laser Ablation

Advanced laser ablation is a promising approach for synthesizing different types of nanoparticles from various solvent. However, the agglomeration and controlled size distribution are the great challenges. This method is efficient to produce various types of the nanoparticles such as nanowires, carbon nanotubes, quantum dots, semiconductor and core-shell nanoparticles. The production of the nanoparticles is based on the growth and nucleation of laser-vaporized species. The nanoparticles produced by laser ablation have high purity due to the high purity of the target and ambient media in state of gas or liquid, which are not contaminated from the reactor [39]. The formation mechanism in laser ablation technique is based on the removal of surface atoms of the iron precursor. The process takes place by focusing the laser beam on the surface of a solid target material. The ambient media used is gas or liquid. Then, the vaporizing target material takes place due to rapidly increasing the irradiation temperature [36, 39].

2.2.6. Combustion

Combustion synthesis has become most important route for synthesis of inexpensive metal oxide nanoparticles. This method has advantages in terms of single-step process, high purity, simplest and continuous production. This method is more effective route and widely used over wet chemical approaches. Thus, flame synthesis has been successfully applied in the synthesis of iron oxide nanoparticles. In this method, the flames produce high temperatures that important to activate precursor pyrolysis.

The final product obtained has outstanding characteristics including controlled particle size distribution, phase and composition. The nanoparticles' properties are highly affected by the altering flame operating conditions: temperature, reactant concentration, stoichiometry, pressure, burner configuration, precursor injection location [40, 41].

150

2.3. Biological Methods

This method has been applied for large production of iron oxide nanoparticles that is based on biological sources such as bacteria, fungi, plant extracts and protein-mediated ones. This technique has many advantages in term of eco-friendly, simple, cost effective. However, the characteristics of the particles produced are less stable, nonuniform, and agglomerated. There are various part of plant can be used to generate the nanoparticles such as leaf, stem, root, and fruit. In addition, bacteria have excellent ability to reduce the metal ions and, therefore, are utilized for producing metallic and other novel nanoparticles. Furthermore, fungi are considered as very efficient method to produce metal oxide nanoparticles [36].

3. NANOPARTICLE TYPES, STRUCTURE AND APPLICATIONS

Iron oxide nanoparticles can be found in the three main form such as hematite (α -Fe₂O₃), maghemite (γ -Fe₂O₃), and magnetite (Fe₃O₄). Iron oxide has different crystal structures, which can be described in terms of iron cations and oxygen anions in tetrahedral or octahedral interstitial sites. For instance, the arrangement of the oxygen ions in hematite are found in a hexagonal close-packed lattice, whereas, Fe(III) ions occupy octahedral sites. The arrangement of oxygen ions in maghemite and magnetite is in a cubic close-packed structure. In magnetite, Fe(III) ions are distributed randomly between tetrahedral and octahedral sites and have inverse spinal structure [36].

Figure 1 shows the crystal structure of the three kinds of iron oxide. Nanoparticles size, shape and synthesis method play a vital role in the nanoparticles properties. Therefore, the nanoparticles are exhibit outstanding optical, chemical, magnetic, and magnetic properties as results



Fig. 1. The crystal structures of hematite, magnetite and maghemite [33].

Properties	Magnetite (Fe ₃ O ₄)	Maghemite (γ-Fe _z O ₃)
Density (g/cm ³)	5.18	4.87
Melting point (°C)	1583-1597	-
Hardness	5.5	5
Type of magnetism	Ferromagnetic	Ferromagnetic
Curie temperature (K)	850	820–986
M _s at 300K (A-m ² /kg)	92-100	60-80
Standard free energy of formation ΔG_{f}° (kJ/mol)	-1012.6	-711.1
Crystallographic system	Cubic	Cubic or tetrahedral
Structural type	Inverse spinel	Defect spinel
Space group	Fd3m	P4 ₃ 32 (cubic); P4 ₁ 2 ₁ 2 (tetragonal)
Lattice parameter (nm)	a = 0.8396	a = 0-83474 (cubic); a = 0-8347, c = 2-501 (tetragonal)

Fig. 2. The main physical properties of iron oxides [43].

of the nanosize effects. The size diameter less than 20 nm exhibit superparamagnetic behaviour that is more suitable for biomedical applications [23]. The morphology and distribution of particle size are also having significant impact on the characterization of nanoparticles [42].

The main properties of nanoparticles including physical, optical and magnetic properties are demonstrated in Fig. 2.

4. POTENTIAL APPLICATION OF NANOPARTICLES

Nanomaterials at nanoscale size ranging from 1 to 100 nm are exhibit unique properties of materials. Iron oxide nanoparticles have received considerable attention due to its possessing unique advantages over other materials. Iron oxide nanoparticles have many attractive physical and chemical properties because of their nanoscale size. Thus, the nanoparticle has become most important in many technological fields and highly promising for a wide range of applications such as solar cell, catalysis, electronics, energy storage, gas sensor, and biomedical applications [44, 45]. The range of applications of nanoparticles in the different areas is shown in Table.

5. CONCLUSION

Iron oxide nanoparticles are potentially employed in many industrial sectors that enable technology for a variety of practical applications. The nanoparticles' properties and their diverse applications are significantly influenced by nanomaterials' sizes, shape and structure.

Type and Size of Iron Oxide	Application	Characterizations	Refs.
$\mathrm{Fe_3O_4}~(400~\mathrm{nm})$	Wastewater treatment	Fe ₃ O ₄ coating with silica employed as composite microspheres potentially exhibit recyclable tool for heavy metal ion removal from industrial	[46] Hu <i>et al.</i> , 2010
Maghemite $\mathrm{Fe_2O_3}$ (15 nm)	Wastewater	was used water γ -Fe ₂ O ₃ coating with an inorganic feroxyhyte layer to improve surface properties of Fe ₂ O ₃ ; as a result, enhance removing of Cr(VI) from synthetic wastewater	[47] Hu <i>et al.</i> , 2007
γ -Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ hollow microspheres at 5 nm	Wastewater	y-Fe ₂ O ₃ and Fe ₃ O ₄ are good adsorbents for different types of organic pollutants such as salicylic acid, methylene blue, and basic fuchsine in water; thus, its potentially applied in the waste water treatment	[48] San Xu <i>et al.</i> , 2012
Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) (20 nm or less)	Biomedical	SPIONs is successfully used for diagnosing the liver and spleen cancers in MRI diagnostics by active targeting methods by allowing longer effective imaging times	[49] Rosen <i>et al.</i> , 2012
Monodisperse hollow Fe ₂ O ₃ nanoovals (40–80 nm)	Photocatalysis and gas sensors	Monodisperse hollow magnetic Fe ₂ O ₃ exhibit excellent properties on photocatalytic decomposition of salicylic acid; also, shows a good response for detecting trace level of ethanol	[50] Zhong <i>et al.</i> , 2010
Powder of maghemite Fe ₂ O ₃ at average size range (35, 100, 150 nm)	Photocatalytic	The crystallite size of iron oxides at 35 and 150 nm causing complete decomposition of Congo red dye, whereas iron oxide particles at 100 nm have not ability for decomposition the dye	[51] Khedr <i>et al.</i> , 2009

TABLE. Applications of iron oxide nanoparticles.

Continuation TABLE.			
Type and Size of Iron Oxide	Application	Characterizations	Refs.
$lpha ext{-Fe}_2 ext{O}_3$ hollow microspheres (6–8 nm)	Photocatalysts	The designed hollow microsphere showed po- tential applications in photocatalysis; thus, it perfectly used due to their high conductiv- ity, high photocurrent, and high photocata- lytic activity	[52] Xu <i>et al.</i> , 2013
Nanosize alpha- and gamma- Fe ₂ O ₃ (20–40 nm)	Environmental health	For algal species, α -Fe ₂ O ₃ showed less toxici- ty than γ -Fe ₂ O ₃ NPs undertaken a compara- tive analysis for two algal species, and the results shows more sensitive than nanochlo- ropsis; the toxicity is confirm for food chain and environmental health	[53] Demir <i>et al.</i> , 2015
USPIO nanoparticles (NPs) at size diameter $\leq 50 \text{ nm}$	Clinical applications	USPIO nanoparticles are effective tool to detect brain tumours, monitoring treatment, and imaging treatment effects; also, can be used efficiently for evaluating tumour vas- cularity without requiring repeat injections due to its long circulation time	[54] Iv et al., 2015
γ -Fe $_2O_3$ NPs (20 nm)	Solar cell	Magnetic γ -Fe ₂ O ₃ NPs dispersed in titanium film for improving the performance of dye sensitized solar cells (DSSCs); the results showed that an optimal amount of 1.5 wt.% γ -Fe ₂ O ₃ NPs, the DSSCs power conversion efficiency increased about 18% due to ef- fecting of the magnetic field from γ -Fe ₂ O ₃ NPs; this will lead to improve the ability of photogenerated electron transfer and also improve photovoltaic performances	[55] Cai <i>et al.</i> , 2016

Ayad Mohammed NATTAH and Ahmed HASHIM

Type and Size of Iron Oxide	Applicatio	n Characterizations	Refs.
Spherical iron oxide nanoparticles are around 20 nm in diameter	Cancer therapy	The horseradish peroxidase (HRP) in the nanoparticles has highly influence on the particle collected; the iron oxide entrapped with enzyme shows higher stability towards temperature change compared with free enzyme	[56] Gupta <i>et al.</i> , 2016
N-type semiconductor of α -Fe ₂ O ₃ NPs 35–39 nm	Gas sensor	Outstanding employed for detection of explosive, toxic and harmful gases in industrial applications	[57] Naval, 2016
α -Fe ₂ O ₃ with hollow spindles and solid spindles at size range 2–3 μ m	Gas sensor	Hematite iron oxide with hollow spindle-like exhibits excellent response for organic gas such as acetone and 2-propanol; the porous hollow hematite spindles have large surface area and porous hollow structure and, therefore, shows excellent response for gas sensering	[58] Huang <i>et al.</i> , 2011
Uniform porous α -Fe ₂ O ₃ nanostructures at 10.2 nm	Gas sensors and lithium storage in lithium ion batteries	Hematite iron oxide posses outstanding sensing responses against acetone, ethanol, methanol, butanol and isopropanol; therefore, its potentially used in flammable gases; the porous α -Fe ₂ O ₃ exhibits excellent lithium storage capacity and considerably improved the capacity of retention; thus, can be widely used in the lithium ion batteries as anode materials	[59] Su <i>et al.</i> , 2012
Iron oxide nanoparticles of ultrafine size range 3–8 nm	Health effects and the environmental problems	Highly significant impact on both environmental problems and health effects due to higher I removal capacity of methyl orange (MO) from waste water	[60] Lian <i>et al.</i> , 2009

Continuation TABLE.

155

This review provides an updated and critical focusing on nanoparticles, their classification, synthesis, providing examples of different practical applications. The nanoparticles have different applications in science such as electronics, solar cell, and biomedical field. A summary review of nanoparticles' synthesis including chemical and physical route is presented.

REFERENCES

- 1. A. Petri-Fink and H. Hofmann, *IEEE Trans Nanobioscience*, **6**, No. 4: 289 (2007); doi:10.1109/TNB.2007.908987
- M. C. Roco, B. Harthom, D. Guston, and P. Shapira, *J Nanopart. Res.*, 13, No. 7: 3557 (2011); https://doi.org/10.1007/s11051-011-0454-4
- 3. C. N. R. Rao, S. R. C. Vivekchand, K. Biswas, and A. Govindaraj, *Dalton Transactions*, 34: 3728 (2007); https://doi.org/10.1039/B708342D
- 4. Z. Cheng, A. L. K. Tan, Y. Tao, D. Shan, K. E. Ting, and X. J. Yin, *International Journal of Photoenergy*, **2012**: Article ID 608298 (2012); https://doi.org/10.1155/2012/608298
- X. P. Gao, J. L. Bao, G. L. Pan, H. Y. Zhu, P. X. Huang, F. Wu, and D. Y. Song, J. Phys. Chem. B, 108, Iss. 18: 5547 (2004); https://doi.org/10.1021/jp037075k
- 6. A. Chowdhuri, V. Gupta, and K. Sreenivas, *Appl. Phys. Lett.*, 84: 1180 (2004); https://doi.org/10.1063/1.1646760
- 7. P. Roth, *Proceedings of the Combustion Institute*, **31**, No. 2: 1773 (2007); https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.08.118
- 8. K. J. Choi and H.W. Jang, *Sensors*, **10**, Iss. 4: 4083 (2010); https://doi.org/10.3390/s100404083
- 9. A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, G. Ruiz, and F. Garcia-Ochoa, *Applied Catalysis B: Environmental*, **61**, Iss. 3–4: 323 (2005); https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.06.006
- 10. A. Shah, N. Mittal, I. Bhati, V. K. Sharma, and P. B. Punjabi, *Polish Journal of Chemistry*, 83, No. 11: 1959 (2009).
- 11. Catalysis by Ceria and Related Materials, Catalytic Science Series (Eds. A. Trovarelli and P. Fornasiero) (Imperial College Press: 2013), vol. 2.
- 12. Z. Liu, L. M. Gan, L. Hong, W. Chen, and J. Y. Lee, *Journal of Power Sources*, 139, Nos. 1–2:73 (2005); https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.07.012
- H. Zhu, X. Li, and F. Wang, International Journal of Hydrogen Energy, 36, No. 15: 9151 (2011); https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.224
- 14. M. Tu, T. Sun. and K. Grattan, *Sensors and Actuators B*, **164**, No. 1: 1 (2012); https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.01.060
- A. Aubry, D. Y. Lei, S. A. Maier, and J. B. Pendry, *Phys. Rev. Letters*, **105**, No. 23: Article number 233901 (2010); https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.233901
- 16. X. P. Gao. J. L. Bao, L. Pan, H. Y. Zhu, P. X. Huang, F. Wu, and D. Y. Song, *J. Phys. Chem. B*, **108**, No. 18: 5547 (2004); https://doi.org/10.1021/jp037075k
- 17. Md. M. Rahman, A. J. S. Ahammad, J. Jin, S. J. Ahn, and J. Lee, *Sensors*, **10**, No. 5: 4855 (2010); https://doi.org/10.3390/s100504855
- 18. S. B. Wang, C. H. Hsiao, S. J. Chang, K. T. Lam, K. H. Wen, S. Hung, S. J. Young, and B. R. Huang, Sensors and Actuators A: Physical, 171, No. 2: 207

(2011); https://doi.org/10.1016/j.sna.2011.09.011

- 19. I. Ali, *Chem. Review*, **112**, No. 10: 5073 (2012); https://doi.org/10.1021/cr300133d
- A. A. Manzoor, L. H. Linder, C. D. Landon, P. Ji-Young, A. J. Simnick, M. R. Dreher, S. Das, W. Park, A. Chilkoti, G. A. Koning, T. L. M. ten Hagen, D. Nadeen, and M. W. Dewhirst, *Cancer Res*, 72, No. 21: 5566 (2012); doi:10.1158/0008-5472.CAN-12-1683
- D. Sun, X. Zhuang, X. Xiang, Y. Liu, S. Zhang, C.Liu, S. Barnes, W. Grizzle, D. Miller, and Z. Huang-Ge, *Molecular Therapy*, 18, Iss. 9: 1606 (2010); https://doi.org/10.1038/mt.2010.105
- 22. D. L. Huber, Synthesis, Small Nano. Micro, 1, No. 5: 482 (2005); https://doi.org/10.1002/smll.200500006
- 23. Ibrahim Khan, Khalid Saeed, and Idrees Khan, *Arabian Journal of Chemistry*, **12**, Iss. 7: 908 (2019); https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011
- 24. W Zhi-Gang and G. Jian-Feng, *Micro & Nano Letters*, 7, No. 6: 533 (2012); doi:10.1049/mnl.2012.0310
- 25. C. Li, Y. Hu, and W. Yuan, *Particuology*, **8**, No. 6: 556 (2010); https://doi.org/10.1016/j.partic.2010.08.009
- 26. K. Buyukhatipoglu and A. Clyne, Journal of Nanoparticle Research, 12: 1495 (2010); https://doi.org/10.1007/s11051-009-9724-9
- 27. A. Tavakoli, M. Sohrabi, and A. Kargari, *Chemical papers*, **61**, No. 3: 151 (2007); doi:10.2478/s11696-007-0014-7
- M. Tadic, D. Markovic, V. Spasojevic, V. Kusigerski, M. Remskar, J. Pirnat, and Z. Jaglicic, *Journal of Alloys and Componds*, 441: 291 (2007); doi:10.1016/j.jallcom.2006.09.099
- B. Mao, Z. Kang, E. Wang, S. Lian, L. Gao, C. Tian, and C. Wang, *Materials Research Bulletin*, 41, No. 12: 2226 (2006); https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.04.037
- 30. W. Wu, S. Yang, J. Pan, L. Sun, J. Zhou, Z. Dai, X. Xiao, H. Zhang, and C. Jiang, *Royal Society of Chemistry*, 16, No. 25: 5566 (2014); https://doi.org/10.1039/C4CE00048J
- 31. W. M. Daoush, *Journal of Nanomedicine Research*, 5, No. 3: 001118 (2017); doi:10.15406/jnmr.2017.05.00118
- 32. S. Riaz, M. Bashir, and S. Naseem, *IEEE Transactions on Magnetics*, **50**, No. 1: 4003304 (2014); doi:10.1109/TMAG.2013.2277614
- W. Wu, Z. Wu, T. Yu, C. Jiang, and K. Woo-Sik, Sci. Technol. Adv. Materials, 16, No. 2: 023501 (2015); https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/2/023501
- 34. S. Z. Mohammadi, M. Khorasani-Motlagh, and S. Yousefi, Int. J. Nanosci. Nanotechnology, 8, No. 2: 87 (2012); https://iranjournals.nlai.ir/handle/123456789/80012
- 35. J. Xu, J. Sun, Y. Wang, J. Sheng, F. Wang, and M. Sun, *Molecules*, **19**, Iss. 8: 11465 (2014); doi:10.3390/molecules190811465
- 36. A. V. Samrot, C. S. Sahithya, J. Selvarani, S. K. Purayil, and P. Ponnaiah, Current Research in Green and Sustainable Chemistry, 4: 100042 (2021); https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2020.100042
- L. S. Arias, J. P. Pessan, A. P. M. Vieira, T. M. T. de Lima, A. Delbem, A. C. B. Delbem, and D. R. Monteiro, *Antibiotics*, 7, Iss. 2: 46 (2018); doi:10.3390/antibiotics7020046
- 38. I. Ijaz, E. Gilani, A. Nazir, and A. Bukhari, Green Chmistry Letters and Reviews,

13, No. 3: 223 (2020); https://doi.org/10.1080/17518253.2020.1802517

- 39. M. Kim, S. Osone, T. Kim, H. Higashi, and T. Seto, KONA Powder and Particle Journal, 34: 80 (2017); https://doi.org/10.14356/kona.2017009
- 40. S. E. Pratsinis, *Progress in Energy and Combustion Science*, **24**, Iss. 3: 197 (1998); https://doi.org/10.1016/S0360-1285(97)00028-2
- 41. M. S. Wooldridge, Progress in Energy and Combustion Science, 24, Iss. 1:63 (1998); https://doi.org/10.1016/S0360-1285(97)00024-5
- 42. S. L. Pal, U. Jana, P. K. Manna, G. P. Mohanta, and R. Manavalan, *Journal of* Applied Pharmaceutical Science, 1, No. 6: 228 (2011).
- 43. C. Fu and N. M. Ravindra, *Bioinspired*, *Biomimetic and Nanobiomaterials*, 1, No. 4: 229 (2012); https://doi.org/10.1680/bbn.12.00014
- 44. O. Kayser, A. Lemke, and N. Hernández-Trejo, Current Pharmaceutical Biotechnology, 6, No. 1: 3 (2005); doi:10.2174/1389201053167158
- 45. C. N. R. Rao, G. U. Kulkarni, P. J. Thomas, and P. P. Edwards, *Chem. Soc. Reviews*, **29**, No. 1: 27 (2000); https://doi.org/10.1039/A904518J
- 46. H. Hu, Z. Wang, and L. Pan, *Journal of Alloys and Compounds*, **492**, Nos. 1–2: 656 (2010); https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.11.204
- 47. J. Hu, I. M. C. Lo, and G. Chen, *Separation and Purification Technology*, **58**, No. 1: 76 (2007); https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.07.023
- 48. X. Jing-San and Z. Ying-Jie, *J. Colloid Interface Science*, **385**, No. 1: 58 (2012); doi:10.1016/j.jcis.2012.06.082
- Joshua E. Rosen, Lorena Chan, Dar-Bin Shieh, and Frank X. Gu, Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 8, Iss. 3: 275 (2012); doi:10.1016/j.nano.2011.08.017
- 50. J. Zhong and C. Cao, Sensors and Actuators B: Chemical, 145, No. 2: 651 (2010); https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.01.016
- 51. M. H. Khedr, K. S. Abdel Halim, and N. K. Solima, *Materials Letters*, **63**, Nos. 6– 7: 598 (2009); https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.11.050
- 52. L. Xu, J. Xia, K. Wang, L. Wang, H. Li, H. Xu, L. Huang, and M. He, *Dalton Trans*action, **42**, No. 18: 6468 (2013); https://doi.org/10.1039/C3DT50137J
- V. Demir, M. Ates, Z. Arslan, M. Camas, F. Celik, C. Bogatu, and S. S. Can, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 95, No. 6: 752 (2015); doi:10.1007/s00128-015-1633-2
- 54. M. Iv, N. Telischak, D. Feng, S. J. Holdsworth, K. W. Yeom, and H. E. Daldrup-Link, *Nanomedicine*, **10**, No. **6**: 993 (2015); doi:10.2217/nnm.14.203
- 55. F. Cai, S. Zhang, and Z. Yuan, *RSC Advances*, 5, No. 53: 42869 (2015); https://doi.org/10.1039/C5RA05936D
- N. Gupta, C. Gupta, S. Sharma, B. Rathi, R. K. Sharma, and H. B. Bohidar, RSC Advances, 6, No. 112: 111099 (2016); https://doi.org/10.1039/C6RA24586B
- 57. S. T. Navale, D. K. Bandgar, S. R. Nalage, G. D. Khuspe, M. A. Chougule, Y. D. Kolekar, S. Sen, and V. B. Patil, *Ceramics International*, **39**, No. 6: 6453 (2013); https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.01.074
- 58. J. Huang, M. Yang, C. Gu, M. Zhai, Y. Sun, and J. Liu, *Materials Research Bulletin*, 46, No. 8: 1211 (2011); https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.04.004
- 59. D. Su, K. Hyun-Soo, K. Woo-Seong, and G. Wang, Microporous and Mesoporous Materials, 149, No. 1: 36 (2012); https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.09.002
- 60. J. Lian, X. Duan, J. Ma, P. Peng, T. Kim, and W. Zheng, *ACS Nano*, **3**, No. 11: 3749 (2009); https://doi.org/10.1021/nn900941e

© 2022 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні.

PACS numbers: 68.37.-d, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 81.40.Tv, 82.35.Np

Dielectric Characteristics of PVA/ZrO_2 -SiC Nanostructures for Electronics Applications

Zinah Sattar Hamad and Ahmed Hashim

College of Education for Pure Sciences, Department of Physics, University of Babylon, Hillah, Iraq

Films of PVA and PVA doped with ZrO_2 -SiC nanoparticles are prepared using the casting method. The structural and dielectric characteristics of PVA/ZrO₂-SiC nanocomposites are studied for the electronics applications. The experimental results indicate to improvement in dielectric parameters (dielectric constant, dielectric loss, and alternating-current electrical conductivity) of PVA with rise in ZrO_2 -SiC nanoparticles' ratios. In addition, the dielectric constant and loss are decreased, while the alternating-current electrical conductivity of PVA/ZrO₂-SiC nanocomposites is increased with the rise in frequency.

Плівки полівінілалкоголю (ПВА) та ПВА, леґованого наночастинками ZrO_2 -SiC, готуються методом лиття. Структурні та діелектричні характеристики нанокомпозитів ПВА/ ZrO_2 -SiC вивчаються для застосування їх в електроніці. Експериментальні результати свідчать про поліпшення діелектричних параметрів (діелектричної сталої, діелектричних втрат і електропровідности змінного струму) ПВА зі зростанням співвідношення наночастинок ZrO_2 -SiC. Крім того, діелектричні стала та втрати зменшуються, в той час як електропровідність змінного струму у нанокомпозитів ПВА/ ZrO_2 -SiC збільшується зі зростанням його частоти.

Key words: dielectric parameters, SiC, conductivity, PVA, nanocomposites, ZrO₂.

Ключові слова: діелектричні параметри, SiC, провідність, полівінілалкоголь, нанокомпозити, ZrO₂.

(Received 10 February, 2021)

159

1. INTRODUCTION

Polymers are considered as organic materials having conjugating chain, which display good electric conduction; this is due to their characteristics as charges' carriers by means of the π -electrons, cause to mobility of charge along the polymers' chain. Polymers' characteristics are as good as with the inorganic matter but the polymers include many pros (and cons), such as good flexibility, corrosion resistance, processability, few cost and lightweight. The inorganics also contain important characteristics like stability to heat and good mechanical characteristics. Consequently, the polymer/inorganic system have huge applications in several fields [1]. The nanocomposite materials are promising in the fields of sensors, radiation shielding, antibacterial, thermal energy storage and release, piezoelectric, solar cells, diodes and other fields with low cost and lightweight [2]. Polymer matrix nanocomposites are becoming an essential part of today materials because of several advantages, such as low weight, simple fabrication methods, low cost, high fatigue strength, and good corrosion resistance.

Nanoparticles' incorporation into the polymer matrix considerably alters its physical properties, such as the electrical, structural, thermal, and optical properties [3]. The nanocomposites of organic and inorganic are very promising for fields in smart microelectronics, photodiodes, light-emitting diodes, gas sensors, photovoltaic cells, *etc.* [4]. Metal-oxide nanoparticles have explained their huge interest in applications of solar cells optoelectronics, sensing, catalysis and so on related to their exceptional chemical and physical characteristics varying from the bulk [5]. Polyvinyl alcohol (PVA) is semi-crystalline, with low electrical conductivity. PVA has certain physical characteristics resulted from crystal-amorphous interfacial effects. Its electrical characteristics may be modified to an exact requirement by the suitable doping substance addition [6].

2. MATERIALS AND METHODS

Nanocomposites films of PVA doped with ZrO_2 -SiC nanoparticles (NPs) were fabricated by casting technique. The PVA solution was prepared by dissolving of 0.5 gm in 20 ml of distilled water. The ZrO_2 -SiC NPs were added to PVA solution with ratio 1:1, and different contents are of 2, 4 and 6 wt.%. The dielectric characteristics measured in frequency 100 Hz-5 MHz by LCR meter type (HIOKI 3532-50 LCR HI TESTER).

The dielectric constant ε' is defined by [7]:

$$\varepsilon' = C_p / C_o , \qquad (1)$$

where C_p is capacitance and C_o is vacuum capacitor. The dielectric loss ε'' is given by [8]:

$$\varepsilon'' = \varepsilon' D, \tag{2}$$

where *D* is dispersion factor. The a.c. conductivity is defined by [9]:

$$\sigma_{a.c.} = w \varepsilon'' \varepsilon_o, \tag{3}$$

where *w* is angular frequency.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figures 1 and 2 represent the dielectric constant and loss of PVA/ZrO_2 -SiC nanostructures with frequency, respectively. From these figures, the ε' of PVA/ZrO_2 -SiC nanostructures reduces with the rise in frequency that is related to the dipoles' tendency in polymer to orient themselves in the applied field direction. The dielectric loss of PVA/ZrO_2 -SiC nanostructures decrease with rising of frequency. This behaviour is related to the interfacial polarization in the PVA/ZrO_2 -SiC nanostructures. The high value at low frequency of ε'' of PVA/ZrO_2 -SiC nanostructures is related to the mobility of charges [9]. ε' and ε'' of PVA were rise with the of ZrO_2 -SiC NPs content. This behaviour is related to a rise in the polariza-



Fig. 1. Variation of dielectric constant of $\mathrm{PVA}/\mathrm{ZrO}_2\mathrm{-SiC}$ nanostructures with frequency.



Fig. 2. Variation of dielectric loss of PVA/ZrO_2 -SiC nanostructures with frequency.



Fig. 3. Behaviour of conductivity of $\mathrm{PVA/ZrO_2-SiC}$ nanostructures with frequency.

tions of free electrons and space charges with raising the ZrO_2 -SiC NPs ratio [10, 11].

Figure 3 shows the behaviour of conductivity of PVA/ZrO_2 -SiC nanostructures with frequency. The conductivity rises with rising


Fig. 4. Microscope images (4×): (a) PVA; (b) 2 wt.% ZrO_2 -SiC NPs; (c) 4 wt.% ZrO_2 -SiC NPs; (d) 6 wt.% ZrO_2 -SiC NPs.

in frequency; this is related to the mobility of charge carriers and hopping of ions. The conductivity of PVA rises with raising the ZrO_2 -SiC NPs content. This increase in conductivity is related to rise in charge carriers (as shown in Fig. 4) due to ZrO_2 -SiC NPs composition with both the decrease in the resistance of nanocomposites and the rise in the conductivity [12–14].

4. CONCLUSIONS

The dielectric parameters of PVA are improved with the rise in ZrO_2 -SiC NPs ratios.

The dielectric constant and loss (ε' and ε'') are reduced, while the conductivity is raised with the rise in the frequency.

Finally, the results showed that the PVA/ZrO_2 -SiC nanostructures might be used for various field in the electrical and electronic approaches.

REFERENCES

- M. H. A. Rehim and J. Alhamidi, J. of Advancements in Food Technology, 1, No. 1: 1 (2018); https://dx.doi.org/10.15744/2639-3328.1.105
- 2. A. Hashim, A. J. Kadham, A. Hadi, and M. A. Habeeb, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, Iss. 1: 91 (2021);

https://doi.org/10.15407/nnn.19.01.091

- E. Sheha, H. Khoder, T. S. Shanap, M. G. El-Shaarawy, and M. K. El Mansy, *Optik*, **123**, Iss. 13: 1161 (2012); https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2011.06.066
- 4. R. K. Swarnkar, S. C. Singh, and R. Gopal, ICOP 2009-International Conference on Optics and Photonics CSIO (30 Octomber-1 November, 2009, Chandigarh, India), p. 1.
- 5. T. H. Tran and V. T. Nguyen, *Int. Scholarly Research Notices*, 2014, Article ID 856592: 14 pages (2014).
- 6. G. V. Kumar, Int. J. of Res. Granthaalayah, 5, No. 4, RAST: 87 (2017); https://doi.org/10.5281/zenodo.803434
- 7. A. A. Abdelmalik, A. Sadiq, and U. Sadiq, J. of Physical Science, 31, No. 1: 1 (2020).
- 8. S. M. Ambalagi, S. Nagaraja, V. T. Manjula, and Shrishail Hogade, *Int. J.* of *Innovative Res. in Sci., Eng. and Techno.*, **5**, Iss. 2 (2016).
- A. Y. Yassin, A. Raouf Mohamed, A. M. Abdelghany, and E. M. Abdelrazek, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29: 15931 (2018); https://doi.org/10.1007/s10854-018-9679-7
- 10. A. Hashim and A. Hadi, Sensor Letters, 15, No. 12: 1019 (2017); https://doi.org/10.1166/sl.2017.3910
- A. Hashim, M. A. Habeeb, A. Hadi, Q. M. Jebur, and W. Hadi, Sensor Letters, 15, No. 12: 998 (2017); https://doi.org/10.1166/sl.2017.3935
- 12. H. Ahmed and A. Hashim, Egupt. J. Chem., 63, No. 3: 805 (2020); doi: 10.21608/EJCHEM.2019.11109.1712
- 13. I. R. Agool, F. S. Mohammed, and A. Hashim, Advances in Environmental Biology, 9, Iss. 11: 1 (2015).
- 14. A. Hashim and Q. Hadi, Sensor Letters, 15, No. 11: 951 (2017); https://doi.org/10.1166/sl.2017.3892

© 2022 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні.

PACS numbers: 77.22.Gm, 77.22.Jp, 77.84.Lf, 81.07.Pr, 81.16.-c, 82.35.Np, 84.60.Ve

Fabrication and Properties of Film Nanocomposites (PVA– PAA)_{1 x}/TiN_x for Energy Storage and Release Application

Ahmed Hashim and Zinah Sattar Hamad

College of Education for Pure Sciences, Department of Physics, University of Babylon, Hillah, Iraq

Nanocomposites are actually promising materials in many modern industrial or medical applications, which are attributed to their good properties such as light weight, high flexibility, resistance to oxidation, cheap price, good electrical, optical, and mechanical properties. In this paper, fabrication of polyvinyl alcohol (PVA)-polyacrylic acid (PAA)-titanium nitride (TiN) nanocomposites with low weight, low cost, high corrosion resistance and high efficiency for thermal energy storage and release is investigated. The structural and dielectric properties of (PVA-PAA-TiN) nanocomposites are studied. The experimental results show that the dielectric constant and dielectric loss of (PVA-PAA-TiN) nanocomposites decrease with increase in frequency, while the electrical conductivity increases as frequency increases. The dielectric parameters of polymer blend increase with increase in TiN-nanoparticles' concentration. The results of solar energy storage and release show the decrease in melting and solidification times as the TiN-nanoparticles' concentration increases.

Нанокомпозити насправді є перспективними матеріялами в багатьох сучасних промислових або медичних застосуваннях, які приписуються їхнім хорошим властивостям, таким як невелика вага, висока гнучкість, стійкість до окиснення, дешева ціна, хороші електричні, оптичні та механічні властивості. У цій роботі досліджено виготовлення нанокомпозитів полівінілалкоголь (ПВА)-поліакрилова кислота (ПАК)нітрид титану (TiN) з низькою вагою, низькою вартістю, високою корозійною стійкістю та високою ефективністю для зберігання та вивільнення теплової енергії. Досліджено структурні та діелектричні властивості нанокомпозитів (ПВА-ПАК-ТіN). Експериментальні результати показують, що діелектрична проникність та діелектричні втрати нанокомпозитів (ПВА-ПАК-ТіN) зменшується зі збільшенням частоти, в той час як електропровідність збільшується зі збільшенням частоти. Діелектричні параметри полімерної суміші збільшуються зі збільшен-

165

ням концентрації TiN-наночастинок. Результати зберігання та вивільнення сонячної енергії показують зменшення часу топлення та затвердіння, оскільки концентрація наночастинок TiN збільшується.

Key words: titanium nitride, nanocomposites, dielectric properties, conductivity, solar energy.

Ключові слова: нітрид титану, нанокомпозити, діелектричні властивості, провідність, сонячна енергія.

(Received 21 November, 2020)

1. INTRODUCTION

Recently, there has been a constant search for new materials that possess good dielectric permittivity and good mechanical properties for important technological applications. Polymers are materials with low-density flexible, easy to synthesized, superior in dielectric breakdown strength and mechanically more compliant than the ceramics; but its dielectric values are much lower than those of the ceramics. On the other hand, ferroelectric ceramics possess high values of dielectric permittivity, but with poor mechanical properties and lower dielectric breakdown strength. By integrating high values of dielectric permittivity of the ceramic powder with superior dielectric strength of the polymer, it is possible to develop a composite with high dielectric permittivity and high breakdown strength. This type of composites has high capability of energy storage and can be used in capacitors and energy storage devices. The easiness of composite synthesis allows producing thin film capacitors, which are difficult to achieve with ceramics due to complicated fabrication routes.

Polyvinyl alcohol (PVA) is a good insulating material with low conductivity; hence, it is very useful in industry of microelectronics. Its electrical conductivity depends on the thermally generated carriers and with the addition of suitable dopants. Moreover, the polyvinyl alcohol extends the industrial applications in pharmaceutical, membrane medical and optical fields. Polyvinyl alcohol is a semi-crystalline material with several interesting physical properties, which are very useful in technical applications. Different additives have been added into polyvinyl alcohol to modify and improve its dielectric properties. Inorganic additives, such as transition metal salts, have a considerable effect on the optical and electrical properties of polyvinyl alcohol [1].

Polyacrylic acid (PAA) is a non-toxic, hydrophilic and biocompatible superabsorbent polymer with a three dimensional (3D) network. PAA was chosen as a host polymer in this research due to its fascinating behaviours, such as excellent stability in acidic and basic media, high ionic conductivity, strong adhesive properties, superior selectivity and permeability, and high ability to associate with a variety of multivalent metal ions in solution [2].

Transition metal nitrides, especially titanium nitride (TiN), have been studied for the last three decades due to the unique combination of their material properties. Metallic behaviour of TiN combined with its hardness and chemical stability has attracted attention in microelectronics research [3].

Abundance of renewable energies available in nature should be harnessed and utilized to meet the growing power demand for sustained future. Renewable energy systems play a vital role in energy savings and reduction of global gas emission to have a pollution free environment for future generations. Solar energy claims to be the primary source among various renewable energy sources, which is intermittent and uncertain by its nature. Henceforth, a need arises to develop thermal storage systems to store the available excess energy for later use. Thermal energy storage system should possess good storage capacity, high efficiency, quick charging– discharging, cost effective, and hazard free.

Phase change materials (PCMs) with their heat storage and releasing behaviour have found suitable for latent heat storage systems that can be operated at wide range of temperatures. Highenergy process of PCMs (latent heat of vaporization) is not preferred due to their large density changes, which are need in additional support equipment. Hence, latent heat of fusion of PCMs is utilized for thermal applications. Incorporation of nanomaterials could possibly increase the thermal conductivity of the PCMs with their high surface area to volume ratio.

Aluminium oxide (Al_2O_3) , copper (Cu), copper oxide (CuO), gold (Au), silver (Ag), silicon carbide (SiC), titanium carbide (TiC), titanium oxide (TiO₂), and carbon nanotubes were some of the nanoparticles used for thermal applications [4].

The low heat flux achieved due to the low thermal conductivity of most phase change materials, which drastically affects the melting and solidification performance of the system, widespread use of latent heat stores has not yet been realised. A larger heat flux can be achieved by enhancing the effective thermal conductivity. Different approaches have been proposed to overcome this problem; use of metal thin strips, porous metals, porous graphite, metal foam matrix and carbon fibres are among the common techniques used to enhance the effective thermal conductivity of PCMs. The presence of the nanoparticles in the PCMs increases significantly the effective thermal conductivity of fluid and consequently enhances the heat transfer characteristics [5]. Polymeric nanocomposites consisting of organic polymers and inorganic nanoparticles represent a class of materials, which have motivated considerable interest in recent years. The nanocomposites' applications are rather promising in the fields of medicine, injection moulded products, automobiles, optical integrated circuits, aerospace, packaging materials, coatings, microelectronics, packaging drug delivery, sensors, membranes, fire-retardants, adhesives, consumer goods, *etc.* [6–11].

2. MATERIALS AND METHODS

The (PVA-PAA-TiN) nanocomposites are fabricated by dissolving 1 gm of polyvinyl alcohol and polyacrylic acid in 30 ml of distilled water with weight percentage of 85 wt.% PVA and 15 wt.% PAA by using magnetic stirrer to mix the polymers for 1 hour to obtain solution that is more homogeneous. The titanium-nitride nanoparticles (TiN NPs) were added to (PVA-PAA) blend with different concentrations (1.5, 3, 4.5 and 6 wt.%). The casting method is used to prepare the nanocomposite samples in the template (Petri dish has diameter of 10 cm).

The dielectric properties of samples tested with frequency range from 100 Hz to $5 \cdot 10^6$ Hz by using LCR metre type (HIOKI 3532-50 LCR HI TESTER). The thermal energy storage and release applications include analysing the melting and solidification characteristics of nanofluids during heating and cooling processes. The water and nanofluids were used as the heat-transfer fluid, whose temperature can be varied from 20°C to 90°C, with stirrer and measuring the temperature of nanofluids during the heating and cooling processes by digital device.

The dielectric constant (ε') of nanocomposites is given by the equation [12]:

$$\varepsilon' = C_p / C_o, \qquad (1)$$

where C_p is parallel capacitance and C_o is vacuum capacitor. The dielectric loss (ε'') is calculated by the following equation [13]:

$$\varepsilon'' = \varepsilon' D, \tag{2}$$

where D is dispersion factor. The A.C. electrical conductivity of (PVA-PAA-TiN) is calculated by the following equation [14]:

$$\sigma_{\text{A.C.}} = w \varepsilon'' \varepsilon_o, \tag{3}$$

where w is the angular frequency.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figures 1 and 2 show the variation of the dielectric constant of the (PVA-PAA-TiN) nanocomposites with TiN-nanoparticles' concentration and frequency, respectively, within the frequency range $100-5 \cdot 10^6$ Hz.

It is observed that the dielectric constant of the (PVA-PAA-TiN) nanocomposites decreases as the frequency increases, *i.e.*, the dielectric constant has higher values in the low-frequency range, and then it decreases as the frequency increases. This behaviour has



Fig. 1. Effect of TiN-nanoparticles' concentration on dielectric constant for (PVA-PAA) blend at 100 Hz.



Fig. 2. Variation of dielectric constant for (PVA-PAA-TiN) nanocomposites with frequency at room temperature.

been attributed to the fact that there are all types of polarizations: electronic, ionic, dipolar, and space-charge polarization (Maxwell–Wagner polarization) in the low-frequency range. The behaviour in the high-frequency range is quite different because the electric dipoles cannot follow up the frequency of the applied electric field [15-19].

Figures 3 and 4 show the variation of the dielectric loss of the (PVA-PAA-TiN) nanocomposites with TiN-nanoparticles' concentration and frequency, respectively. It is clear that the values of the



Fig. 3. Effect of TiN-nanoparticles' concentration on dielectrics loss for (PVA-PAA) blend at 100 Hz.



Fig. 4. Variation of dielectrics loss for (PVA-PAA-TiN) nanocomposites with frequency at room temperature.

dielectric loss of the (PVA-PAA-TiN) nanocomposites are very high at low frequencies. Such a high value of dielectric loss at low frequencies has been explained by the presence of space-charge effects, which is contributed by the accumulation of charge carriers near the electrodes. At higher frequencies, dielectric loss values of the (PVA-PAA-TiN) nanocomposites have been found to be relatively constant with frequency. This is because periodical reversal of field takes place so rapidly that the charge carriers will hardly be able to orient themselves in the field direction resulting in the decrease in dielectric loss.

At low titanium-nitride nanoparticles' concentration, the dielec-



Fig. 5. Photomicrographs (×10) for (PVA-PAA-TiN) nanocomposites: (a) for (PVA-PVA) blend; (b) for 1.5 wt.% TiN; (c) for 3 wt.% TiN; (d) for 4.5 wt.% TiN; (e) for 6 wt.% TiN.

tric constant and dielectric loss values of the (PVA-PAA-TiN) nanocomposites are low. The increase of titanium-nitride nanoparticles' concentration caused an increase in the average number of concentrations of titanium-nitride nanoparticles. At high concentrations of titanium-nitride nanoparticles, the dielectric constant and dielectric loss of the (PVA-PAA-TiN) nanocomposites are due to formation of a continuous network of nanoparticles through the nanocomposites [20], as shown in Fig. 5.

The variation of electrical conductivity for (PVA-PAA-TiN) nanocomposites with TiN nanoparticles' weight percentages is shown in Fig. 6 at 100 Hz. From this figure, the electrical conductivity increases as the TiN-nanoparticles' concentration increases. This increase of the conductivity is caused by the increase the number of charge carriers due to dopant TiN-nanoparticles' composition, which reduces the resistance of (PVA-PAA-TiN) nanocomposite and increase the conductivity. At high concentrations of TiN nanoparticles, the nanoparticles form a network in the (PVA-PAA-TiN) nanocomposite.

Figure 7 shows the variation of electrical conductivity of (PVA– PAA–TiN) nanocomposites with frequency. The conductivity increases with frequency of electric field increasing; this behaviour is attributed to the mobility of charge carriers and the hopping of ions from the cluster.

In the low-frequency range, more charge accumulation is occurred at the electrode and electrolyte interface, leading to the number of mobile ions and electrical conductivity decrease. The



Fig. 6. Effect of TiN-nanoparticles' concentration on A.C. electrical conductivity for (PVA-PAA) blend at 100 Hz.



Fig. 7. Variation of A.C. electrical conductivity for (PVA-PAA-TiN) nanocomposites with frequency at room temperature.



Fig. 8. Melting curves of (PVA-PAA-TiN) nanocomposites.

charge carriers' mobility was higher in the high-frequency region; hence, the conductivity increases with frequency [21-25].

Figures 8 and 9 display the melting and solidification curves for (PVA-PAA-TiN) nanocomposites, respectively. The times of melting and solidification decrease with inserting TiN-nanoparticles' concentration.

This is a good criterion to evolve the entire thermal conductivity of (PVA-PAA) nanofluid. Energy storage and release average are substantial signals to increase the efficiency of heat transfer. The



Fig. 9. Solidification curves of (PVA-PAA-TiN) nanocomposites.

decrease of melting and solidification times is related to improve the thermal conductivity [26-31].

4. CONCLUSIONS

The dielectric parameters (dielectric constant, dielectric loss, and electrical conductivity) of (PVA-PAA) blend increase as the titanium-nitride nanoparticles' concentration increases.

The dielectric constant and dielectric loss of (PVA-PAA-TiN) nanocomposites decrease, while the conductivity increases with increase in frequency.

The (PVA-PAA-TiN) nanocomposites have high efficiency for solar energy storage and release with low weight, high corrosion resistance and low cost. The melting and solidification times decrease with increase in TiN-nanoparticles' concentration.

REFERENCES

- T. Badapanda, V. Senthil, S. Anwar, L. S. Cavalcante, N. C. Batista, and E. Longo, *Current Applied Physics*, 13: 1490 (2013).
- C.-W. Liew, H. M. Ng, A. Numan, and S. Ramesh, *Polymers*, 8, No. 5: 179 (2016); https://doi.org/10.3390/polym8050179
- U. Guler, S. Suslov, A. V. Kildishev, A. Boltasseva, and V. M. Shalaev, Nanophotonics, 4: 269 (2015).
- 4. C. Kaviarasu and D. Prakash, *Journal of Engineering Science and Technology Review*, 9, No. 4: 26 (2016).
- Amirtham Valan Arasu, Agus P. Sasmito, and Arun S. Mujumdar, Frontiers in Heat and Mass Transfer (FHMT), 2, No. 043005: 1 (2011); http://dx.doi.org/10.5098/hmt.v2.4.3005
- 6. A. Hashim and Q. Hadi, Journal of Materials Science: Materials in Elec-

tronics, 29: 11598 (2018).

- 7. A. Hashim and Q. Hadi, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 28, Iss. 4: 1394 (2018).
- I. R. Agool, K. J. Kadhim, and A. Hashim, International Journal of Plastics Technology, 21, Iss. 2: 444 (2017); https://doi.org/10.1007/s12588-017-9196-1
- I. R. Agool, K. J. Kadhim, and A. Hashim, International Journal of Plastics Technology, 21, Iss. 2: 397 (2017); https://doi.org/10.1007/s12588-017-9192-5
- 10. A. Hashim and A. Hadi, Ukrainian Journal of Physics, 62, No. 11: 978 (2017); https://doi.org/10.15407/ujpe62.11.0978
- 11. A. Hadi and A. Hashim, Ukrainian Journal of Physics, 62, No. 12: 1044 (2017); https://doi.org/10.15407/ujpe62.12.1044
- S. Sagadevan, Z. Z. Chowdhury, and R. F. Rafique, *Materials Research*, 21, No. 2: e20160533 (2018); DOI:10.1590/1980-5373-MR-2016-0533
- K. Vijaya Kumar, R. Sridhar, and D. Ravinder, International Journal of Nanoparticle Research, 2, No. 6: 0001 (2018); DOI:10.28933/ijnr-2018-01-0302
- Shreedatta Hegde, V. Ravindrachary, S. D. Praveena, B. Guruswamy, and Rohan N. Sagar, *Indian Journal of Advances in Chemical Science*, 6, No. 2: 83 (2018).
- A. Hashim and A. Hadi, Ukrainian Journal of Physics, 62, No. 12: 1050 (2017); https://doi.org/10.15407/ujpe62.12.1050
- 16. A. Hashim and Q. Hadi, Sensor Letters, 15, Iss. 11: 951 (2017); doi:10.1166/sl.2017.3892
- 17. A. Hashim, M. A. Habeeb, A. Hadi, Q. M. Jebur, and W. Hadi, Sensor Letters, 15, Iss. 12: 998 (2017); https://doi.org/10.1166/sl.2017.3935
- D. Hassan and A. H. Ah-yasari, Bulletin of Electrical Engineering and Informatics, 8, Iss. 1: 52 (2019); https://archive.org/details/doi-10.11591eei.v8i1.1019/mode/2up
- 19. M. A. Habbeb, A. Hashim, and Abdul-Raheem K. AbidAli, European Journal of Scientific Research, 61, No. 3: 367 (2011).
- 20. A. Hashim and Q. Hadi, Sensor Letters, 15, Iss. 11: 951 (2017); https://doi.org/10.1166/sl.2017.3892
- 21. A. Hashim, I. R. Agool, and K. J. Kadhim, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29, Iss. 12: 10369 (2018).
- 22. D. Hassan and A. Hashim, Bulletin of Electrical Engineering and Informatics, 7, Iss. 4: 547 (2018); doi:10.11591/eei.v7i4.969
- A. Hadi, A. Hashim, and Y. Al-Khafaji, Transactions on Electrical and Electronic Materials, 21: 283 (2020); https://doi.org/10.1007/s42341-020-00189-w
- 24 A. Hashim and A. Hadi, Sensor Letters, 15, Iss. 12: 1019 (2017); doi:10.1166/sl.2017.3910
- 25. H. Ahmed and A. Hashim, *Egypt. J. Chem.*, **63**, No. 3: 805 (2020); doi: 10.21608/EJCHEM.2019.11109.1712
- I. R. Agool, K. J. Kadhim, and A. Hashim, International Journal of Plastics Technology, 20, No. 1: 121 (2016); https://doi.org/10.1007/s12588-016-9144-5
- 27. N. H. Al-Garah, F. L. Rashid, A. Hadi, and A. Hashim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 3: 336 (2018); https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1538

- F. L. Rashid, S. M. Talib, A. Hadi, and A. Hashim, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 454: 012113 (2018); doi:10.1088/1757-899X/454/1/012113
- 29. A. Hadi, F. L. Rashid, H. Q. Hussein, and A. Hashim, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 518, Iss. 3: 5 (2019); https://doi.org/10.1088/1757-899X/518/3/032059
- 30. A. S. Shareef, F. L. Rashid, A. Hadi, and A. Hashim, International Journal of Scientific & Technology Research, 8, Iss. 11: 1041 (2019); https://www.ijstr.org/research-paper-publishing.php?month=nov2019
- 31. A. Hadi, A. Hashim, and D. Hassan, Bulletin of Electrical Engineering and Informatics, 9, No. 1: 83 (2020); doi:10.11591/eei.v9i1.1323

176

© 2022 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні.

PACS numbers: 07.07.Df, 77.22.Gm, 77.22.Jp, 77.84.Lf, 81.07.Pr, 81.16.-c, 82.35.Np

Novel Metal-Oxide-NPs-Doped Polymers: Structural and Dielectric Properties for Flexible Pressure Sensors

Ahmed Hashim and Ali Jassim

College of Education for Pure Sciences, Department of Physics, University of Babylon, Hillah, Iraq

Biodegradable polymer blend-inorganic metal-oxide nanoparticles' semiconductor for novel pressure sensors with low cost, lightweight and good sensitivity is investigated. Biodegradable blend prepared from polyvinyl alcohol and starch with following weight percentage: polyvinyl alcohol (85 wt.% PVA) and starch (15 wt.% ST). The influence of lead-oxide nanoparticles' concentration on the structural and dielectric properties of (PVA-ST) blend is studied. The dielectric properties of (PVA-ST-PbO₂) nanocomposites are studied in frequency range from 100 Hz to 5 MHz. The results show that the dielectric constant and dielectric loss of (PVA-ST-PbO₂) nanocomposites decrease with increasing of frequency of applied electric field. The A.C. electrical conductivity of (PVA-ST-PbO₂) nanocomposites increases with increase in frequency. The dielectric parameters of (PVA-ST) blend (dielectric constant, dielectric loss, and A.C. electrical conductivity) increase with increase in lead-oxide nanoparticles' weight percentage. The nanocomposites are tested for pressure sensors. The experimental results show that the (PVA-ST-PbO₂) nanocomposites have high sensitivity for pressure, and the electrical resistance of nanocomposites decreases with increases in applied pressure.

Досліджено здатну до біологічного розкладання полімерну суміш із неорганічними металооксидними наночастинками напівпровідника для нових датчиків тиску з низькою вартістю, легкістю та хорошою чутливістю. Суміш, яка розкладається мікроорганізмами, приготовано з полівінілового спирту (ПВС) та крохмалю з наступними ваговими відсотками — полівініловий спирт (85 ваг.% ПВС) і крохмаль (15 ваг.% Кр). Досліджено вплив концентрації наночастинок оксиду плюмбуму на структурні та діелектричні властивості суміші (ПВС-Кр). Діелектричні властивості нанокомпозитів (ПВС-Кр-РbО₂) вивчаються в діяпазоні частот від 100 Гц до 5 МГц. Результати показують, що діелектрична постійна та діелектричні втрати нанокомпозитів (ПВС-Кр-РbО₂) змен-

177

шуються зі збільшенням частоти прикладеного електричного поля. Електропровідність змінного струму нанокомпозитів (ПВС–Кр–PbO₂) збільшується зі збільшенням частоти. Діелектричні параметри суміші (ПВС–Кр) (діелектрична постійна, діелектричні втрати й електропровідність змінного струму) збільшуються зі збільшенням вагового відсотка наночастинок оксиду плюмбуму. Нанокомпозити тестуються на датчики тиску. Експериментальні результати показують, що нанокомпозити (ПВС–Кр–PbO₂) мають високу чутливість до тиску, а електричний опір нанокомпозитів понижується зі збільшенням застосованого тиску.

Key words: metal oxide, polymer, biodegradable nanocomposite, electrical and dielectric properties, pressure sensor.

Ключові слова: оксид металу, полімер, нанокомпозит, який розкладається мікроорганізмами, електричні та діелектричні властивості, датчик тиску.

(Received 19 January, 2021)

1. INTRODUCTION

Nanocomposites of organic and inorganic semi-conductors dispersed in polymer matrices are multifunctional materials often suggested as elements of nonlinear optical devices and for development of plastic solar cells. The increasing interest in their possible use is caused by their plasticity, simple preparation techniques, and an opportunity to tune their properties by changing the concentration and the nanoparticle size in the matrix. A polymeric nanocomposite should possess high optical and photochemical stability [1]. Nanocomposites on base of semi-conductor nanoparticles and polymer matrix are prospective materials for application in optoelectronics, for creation of luminescent materials, sensor, etc. Introducing semiconductor nanoparticles into polymer matrix bulk changes physicochemical properties of the system. The properties of the obtained structures depend on a semi-conductor particle type, dimensions of particles. Furthermore, the physicochemical properties of the system will be under influence of the effects of interaction of nanoparticles with polymer matrix, polymer-nanoparticle interphase phenomena [2–5].

Ceramic materials are typically brittle, possess low dielectric strength and, in many cases, are difficult to be processed requiring high temperature. On the other hand, polymers are flexible, can be easily processed at low temperatures and exhibit high dielectric breakdown fields [6]. Polymers are considered as a good choice as host materials, because they normally exhibit long-term stability and possess flexible reprocessability, and they can be designed to yield a variety of bulk physical properties. This new class of organic-inorganic composites or hybrid materials may afford potential applications in molecular electronics, photoelectrochemical cells, optics, solvent-free coatings, *etc.* [7]. Polyvinyl alcohol (PVA) has been intensively investigated because of its excellent characteristics and its applications. PVA is the good potential material, which is having high storage capacity, high dielectric strength, and electrical properties. It has a carbon chain backbone with hydroxyl group attached to methane carbons. These O-H groups can be source of hydrogen bonding and, therefore, assist the formation of polymer complex. It has good mechanical properties and shows ionic conduction [8].

Sensor technology is one of the widely used technologies for applications in the industry and medicine. It can be used to measure pressure, temperature, quality and amount of energy, and to monitor health. High performance electrochemical devices such as sensors require good semi-conductor properties, lightweight nature and enhanced energy storing capabilities. Various types of sensors have been fabricated from polymer matrices such as pressure, thermal (infrared), vapour, humidity, gas, electrical and temperature (thermal) sensors. The most important parameters in sensor technology are response time and sensitivity [9]. Saygh et al. [9] fabricated a novel flexible-nanocomposite pressure sensor with a tensile strength of about 47 MPa. A hybrid composite was prepared by incorporating the nanolayers of titanium dioxide TNL (2.5 wt.%) with reduced graphene oxide (rGO) (2.5 wt.%) synthesized by improved grapheneoxide synthesis to form a polyvinylidene fluoride (PVDF)/rGO-TNL composite. A comparison between PVDF, PVDF/rGO (5 wt.%), PVDF/TNL (5 wt.%) and PVDF/rGO-TNL (total additives-5 wt.%) samples is analysed for their sensing, thermal and dielectric characteristics. As found, the flexible material shows good sensing properties with high response in short time [9].

2. EXPERIMENTAL PART

Biodegradable blend of polyvinyl alcohol (85 wt.%) and starch (15 wt.%) prepared by dissolving 1 gm of polyvinyl alcohol and starch in 20 ml of distilled water by using magnetic stirrer to mix the polymers for 1 hour to obtain more homogeneous solution. The lead-oxide nanoparticles were added to blend with concentrations of 1, 2 and 3 wt.%. The pressure-sensor films of (PVA-ST-PbO₂) nano-composites casted in the template (Petri dish has diameter of 10 cm). The samples were prepared with thickness range $120-142 \ \mu m$. The (PVA-ST-PbO₂) nanocomposite films were examined by using the optical microscope (supplied from Olympus name (ToupView)

type (Nikon-73346)) with magnification $\times 10$. The dielectric properties of nanocomposites were measured in frequency range from 100 Hz to 5 $\cdot 10^6$ Hz by using LCR metre type (HIOKI 3532-50 LCR HI TESTER). The pressure sensor test of (PVA-ST-PbO₂) nanocomposites were examined by measuring the electrical resistance by using the Keithley electrometer type 2400 of source matter between two electrodes on the top and bottom of the sample for different pressures within the range 80-200 bar.

The dielectric constant (ε') of nanocomposites is defined by the following equation [10]:

$$\varepsilon' = C_p / C_o, \qquad (1)$$

where C_p is parallel capacitance and C_o is vacuum capacitor.

The dielectric loss (ε'') of nanocomposites can be written by the equation [10]:

$$\varepsilon'' = \varepsilon' D, \tag{2}$$

where *D* is dispersion factor of $(PVA-ST-PbO_2)$ nanocomposites.

The A.C. electrical conductivity of $(PVA-ST-PbO_2)$ is calculated by the following equation [11]:

$$\sigma_{\text{A.C.}} = w \varepsilon'' \varepsilon_o, \tag{3}$$

where *w* is the angular frequency.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The variation of dielectric constant of (PVA-ST-PbO₂) nanocomposites with frequency is shown in Fig. 1. This figure shows that the dielectric constant of nanocomposites decreases with the increasing of frequency of the applied field. This may be attributed to the tendency of dipoles in nanocomposite samples to orient themselves in the direction of the applied electric field and decreasing of spacecharge polarization to the total polarization [12, 13].

The dielectric constant of (PVA–ST) blend increases with the increasing of the concentration of PbO_2 nanoparticles. This behaviour could be interpreted from interfacial polarization inside the nano-composites in applied alternating electric field and increasing of the charge carriers [14–19], as shown in Fig. 2.

The variation of dielectric loss of $(PVA-ST-PbO_2)$ nanocomposites with frequency is shown in Fig. 3. The dielectric loss of nanocomposites decreases with the increase in frequency of applied electric field. This behaviour is attributed to the decrease of the space-



Fig. 1. Variation of dielectric constant of $(PVA-ST-PbO_2)$ nanocomposites with frequency.



Fig. 2. Photomicrographs (×10) for (PVA-ST-PbO₂) nanocomposites: (a) for pure (PVA-ST) blend; (b) for 1 wt.% PbO₂ nanoparticles; (c) for 2 wt.% PbO₂ nanoparticles; (d) for 3 wt.% PbO₂ nanoparticles.

charge polarization contribution.

From Figure 3, the dielectric loss is high at low frequency, and it decreases, when the frequency increases. This is because the electric dipoles have sufficient time to align with the applied electric field before the electric field changes its direction; consequently, the dielectric constant of nanocomposites is high. At high frequencies, the dielectric constant value decreases due to the shorter time available



Fig. 3. Variation of dielectric loss of $(PVA-ST-PbO_2)$ nanocomposites with frequency.



Fig. 4. Variation of A.C. electrical conductivity of $(PVA-ST-PbO_2)$ nanocomposites with frequency at room temperature.

for the dipoles to align [20]. Figure 3 shows that the dielectric loss of (PVA–ST) blend increases with the increasing of the PbO₂ nanoparticles' concentration. The increase of dielectric loss of (PVA–ST) blend with the increasing concentration of PbO₂ nanoparticles is related to the increase of the charge-carriers' number [21–24].

Figure 4 shows the variation of A.C. electrical conductivity of $(PVA-ST-PbO_2)$ nanocomposites with frequency at room temperature. The A.C. electrical conductivity increases with increase in frequency of electric field. This behaviour is attributed to the mobility of charge carriers and the hopping of ions from the cluster. At the low frequency, more charge accumulation is occurred at the



Fig. 5. Variation of electrical resistance of (PVA–ST–PbO₂) nanocomposites under different pressure at room temperature.

electrode and electrolyte interface, leading to a decrease in the number of mobile ions and electrical conductivity [25]. The mobility of charge carriers was higher in the high-frequency region; hence, the electrical conductivity increases with frequency [26] for (PVA– $ST-PbO_2$) nanocomposites. In addition, this figure shows that the A.C. electrical conductivity of (PVA–ST) blend increases with the increase of the PbO₂ nanoparticles' concentration. The increase of conductivity is caused by the increase in the number of charge carriers due to dopant-nanoparticles' composition, which reduces the resistance of nanocomposite and increases the A.C. electrical conductivity. At high concentration of nanoparticles, the nanoparticles form a network in the nanocomposite [27–31], as shown in Fig. 3.

Figure 5 shows the variation of electrical resistance of (PVA–ST– PbO_2) nanocomposites under different pressure at room temperature. As shown in figure, the electrical resistance of nanocomposites decreases with pressure increasing. The decrease of electrical resistance can be explain as follows: the agglomeration of nanoparticles in the matrix does not allow formation of conducting paths; when pressure is applied to the sample, the agglomerated additives follow the movement of the polymer chains and cause forming conducting networks of the sample. The largest improvement in the hybrid composite can be attributed to the less agglomeration in the matrix and better dispersion [9].

4. CONCLUSIONS

The dielectric constant, dielectric loss and A.C. electrical conductiv-

ity of (PVA-ST) blend increase with an increase in lead-oxide nano-particles' concentration.

The dielectric constant and dielectric loss of $(PVA-ST-PbO_2)$ nanocomposites decrease with increase in frequency, while the A.C. electrical conductivity increases with an increase in frequency.

The electrical resistance of $(PVA-ST-PbO_2)$ nanocomposites decreases with increase in pressure. In addition, the $(PVA-ST-PbO_2)$ nanocomposite films have high sensitivity for pressure with low cost and lightweight.

REFERENCES

- 1. P. Lutsyk, L. Dzura, A. Kutsenko, Ya. Vertsimakha, and J. Sworakowski, *Quant. Electro. & Optoelectronics*, 8, No. 3: 54 (2005).
- I. R. Agool, K. J. Kadhim, and A. Hashim, Int. J. of Plastics Technol., 20, Iss. 1: 121 (2016); https://doi.org/10.1007/s12588-016-9144-5
- I. R. Agool and K. J. Kadhim, and A. Hashim, Int. J. of Plastics Technol., 21, Iss. 2: 444 (2017); https://doi.org/10.1007/s12588-017-9196-1
- 4. A. Hadi and A. Hashim, Ukrainian J. of Phys., 62, No. 12: 1044 (2017); doi:10.15407/ujpe62.12.1044
- 5. A. Hashim and Q. Hadi, J. of Inorganic and Organometallic Polym. and Mater., 28, Iss. 4: 1394 (2018); https://doi.org/10.1007/s10904-018-0837-4
- 6. S. Devikala, P. Kamaraj, and M. Arthanareeswari, *Chem. Sci. Trans.*, 2: S1 (2013).
- I. R. Agool, K. J. Kadhim, and A. Hashim, Int. J. of Plastics Technology, 21, Iss. 2: 397 (2017); https://doi.org/10.1007/s12588-017-9192-5
- A. Hashim, M. A. Habeeb, A. Khalaf, and A. Hadi, Sensor Letters, 15: 589 (2017); https://doi.org/10.1166/sl.2017.3856
- 9. A. Al-Saygh, D. Ponnamma, M. A. AlMaadeed, P. Vijayan P, A. Karim, and M. K. Hassan, *Polymers*, 9, No. 2: 33 (2017).
- A. Hashim and A. Hadi, Ukrainian J. of Phys., 62, No. 12: 1050 (2017); doi:10.15407/ujpe62.12.1050
- 11. T. V. Kosmidou, A. S. Vatalis, C. G. Delides, E. Logakis, P. Pissis, and G. C. Papanicolaou, *eXPRESS Polym. Letters*, **2**, No. 5: 364 (2008).
- 12. H. N. Chandrakala, Shivakumaraiah, H. Somashekarappa, R. Somashekar, S. Chinmayee, and Siddaramaiah, *Indian J. of Adv. in Chem. Sci.*, 2: 103 (2014); IJACS-MSP90.pdf (ijacskros.com)
- 13. D. Pradhan, R. N. P. Choudhary, and B. K. Samantaray, Inter. J. Electrochemical. Sci., 3: 597 (2008).
- 14. A. Qureshi, A. Mergen, and B. Aktas, J. of Phys.: Conf. Ser., 153: 1 (2009).
- A. Hashim and A. Hadi, Sensor Letters, 15, No. 12: 1019 (2017); doi:10.1166/sl.2017.3910
- 16. A. Hashim and A. Hadi, Ukrainian J. of Phys., 63, No. 8: 754 (2018); https://doi.org/10.15407/ujpe63.8.754
- 17. A. Hashim and Q. Hadi, Sensor Letters, 15, No. 11: 951 (2017); doi:10.1166/sl.2017.3892
- 18. M. A. Habbeb, A. Hashim, and Abdul-Raheem K. AbidAli, European Journal of Scientific Research, 61, No. 3: 367 (2011).

- A. Hashim, M. A. Habeeb, A. Hadi, Q. M. Jebur, and W. Hadi, Sensor Letters, 15: 998 (2017); doi:10.1166/sl.2018.3935
- 20. S. C. Mishra, Global J. of Eng. Sci. and Res., 1, No. 9: 32 (2014).
- 21. A. L. Saroj and R. K. Singh, J. of Phys. and Chem. of Solids, 73: 162 (2012).
- 22. X. Huang, S. Wang, M. Zhu, K. Yang, P. Jiang, Y. Bando, D. Golberg, and Chunyi Zhi, J. of Nanotechn., 26: 1 (2015).
- 23. D. Hassan and A. H. Ah-yasari, *Bulletin of Elec. Eng. and Informatics*, 8, Iss. 1: 52 (2019); doi:10.11591/eei.v8i1.1019
- D. Hassan and A. Hashim, Bulletin of Elec. Eng. and Informatics, 7, Iss. 4: 547 (2018); doi:10.11591/eei.v7i4.969
- 25. P. Vasudevan, S. Thomas, K. Arunkumar, S. Karthika, and N. Unnikrishnan, J. of Mat. Sci. and Eng., 73: 1 (2015).
- 26. I. Tantis, G. Psarras, and D. Tasis, J. of eXPRESS Polym. Lett., 6, No. 4: 283 (2012).
- Hojjat Amrollahi and Mahmood Borhani, Inter. J. of Eng. Res., 4, No. 2: 69 (2015); http://www.i-scholar.in/index.php/IJER/article/view/159807
- O. Abdullah, G. M. Jamal, D. A. Tahir, and S. R. Saeed, Inter. J. of Appl. Phys. and Math., 1, No. 2: 101 (2011).
- A. Hashim, I. R. Agool, and K. J. Kadhim, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29, Iss. 12: 10369 (2018); https://doi.org/10.1007/s10854-018-9095-z
- A. Hadi, A. Hashim, and Y. Al-Khafaji, Transactions on Electrical and Electronic Mater., 21: 283 (2020); https://doi.org/10.1007/s42341-020-00189-w
- H. Ahmed and A. Hashim, Egypt. J. Chem., 63, No. 3: 805 (2020); doi: 10.21608/EJCHEM.2019.11109.1712

PACS numbers: 07.07.Df, 77.84.Lf, 78.30.-j, 81.07.Pr, 81.16.-c, 82.35.Np, 84.37.+q

Low-Cost and Light-Weight Pressure Sensors Fabricated from BaTiO₃-NPs-Doped PVA/PEG Blend

Batool Mohammed, Hind Ahmed, and Ahmed Hashim

College of Education for Pure Sciences, Department of Physics, University of Babylon, Hillah, Iraq

This work aims to fabricate the new PVA/PEG/BaTiO₃ nanocomposites for pressure sensors having high sensitivity, flexibility and low cost. The structural properties and pressure sensor applications are investigated. The structural properties are studied by means of microscopic images and FTIR analysis. The pressure-sensors' tests based on the PVA/PEG/BaTiO₃ nanocomposites are examined at pressures within the range from 80 bar to 160 bar. The experimental results show that the PVA/PEG/BaTiO₃ nanocomposites have good pressure sensitivity.

Цю роботу спрямовано на виготовлення нових нанокомпозитів $\Pi BC/\Pi E\Gamma/BaTiO_3$ для давачів тиску з високою чутливістю, гнучкістю та низькою вартістю. Досліджено структурні властивості та застосування давача тиску. Структурні властивості вивчаються за допомогою мікроскопічних зображень і аналізи інфрачервоної спектроскопії на основі Фур'є-перетвору. Тести давачів тиску на основі нанокомпозитів $\Pi BC/\Pi E\Gamma/BaTiO_3$ досліджуються за тисків у межах від 80 бар до 160 бар. Експериментальні результати показують, що нанокомпозити $\Pi BC/\Pi E\Gamma/BaTiO_3$ мають хорошу чутливість до тиску.

Key words: pressure sensor, Fourier-transform infrared spectroscopy, polyvinyl alcohol, polyethylene glycol, BaTiO₃, nanocomposite.

Ключові слова: давач тиску, інфрачервона спектроскопія на основі Фур'єперетвору, полівініловий спирт, поліетиленгліколь, BaTiO₃, нанокомпозит.

(Received 10 February, 2021)

1. INTRODUCTION

Blending of polymer products is the latest technique for optimizing

187

different polymer matrices and is a valuable method for producing substances with an extensive diversity of characteristics. Polymer characteristics may be improved by combining two or more polymers and/or adding organic/inorganic fillers for use in various applications. The melt blending and solvent casting routes are the most common ways for the manufacturing of polymer blends or composites [1].

Polyvinyl alcohol (PVA) is a synthetic thermoplastic polymer having water solubility. It is represented as $[CH_2CH(OH)]n$. It is a low cost and easily processable polymer. Commercial production of PVA is usually attained *via* vinyl acetate monomer. PVA is susceptible to partial or complete hydrolysis that may affect the final polymer properties. Hydrogen bonding between PVA chains is often responsible for the semi-crystalline nature of this polymer. PVA has good water solubility, thermal stability, corrosion resistance, and optical transmission. Different morphologies of PVA have also proven useful manifestation for pharmaceutical and biomedical characteristics. PVA has found applications in number of fields including membranes, coatings, adhesives, sensors, batteries, fuel cells, textiles, papermaking, and biomedical frameworks.

Attempts have been made to form PVA nanocomposites to increase their span in technical arenas. Different types of nanofillers have been incorporated into PVA matrix to enhance the structural, optical, electrical, and mechanical properties of this versatile polymer [2].

Polyethylene glycol (PEG) is a hydrophilic and non-toxic polymer having tremendous properties like electron-acceptor nature, biocompatibility, chain flexibility and a wide range of molecular weight. PEG is widely used to increase the ductility and flexibility of rigid polymers. However, PEG is having a lower melting point than PVA that preserves the highly strengthened carbon chain backbone in PVA as compared with the C-O-C backbone in PEG [3].

Ferroelectrics such as barium titanate (BaTiO₃), lead titanate (PbTiO₃) and lead zirconium titanate (PZT) with the perovskite crystal structure have gained considerable interest in industrial sectors. Ferroelectric ceramics exhibit excellent dielectric properties but poor mechanical performances. On the other hand, polymers possess good flexibility, but low dielectric permittivity. Thus, combination ferroelectric fillers and polymer can overcome these deficiencies [4].

There are many studies on the optical and electrical properties of composites and nanocomposites [5–35], which were studied and applied for different types of sensors [36–39]. This paper aims to fabrication of low cost and lightweight pressure sensors using $PVA/PEG/BaTiO_3$ nanostructures.

2. MATERIALS AND METHODS

The materials, which used in this work, are polymers of polyvinyl alcohol and polyethylene glycol with ratio 88 wt.% PVA to 12 wt.% PEG. Then, the BaTiO₃ nanoparticles (NPs) are added to polymeric solution with concentrations of 0, 1.4, 2.8, 4.2 and 5.6 wt.%. The (PVA/PEG/BaTiO₃) nanocomposites are prepared by using casting method. The film of (PVA/PEG/BaTiO₃) nanocomposites was placed between copper plate and under applied load on two plates where film was between them. The capacitance for various applied load range 80–160 bar was measured by using LCR meter type (HIOKI 3532-50 LCR HI TESTER) at 100 Hz, which is locally manufactured.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 represents microscopic images of $(PVA/PEG/BaTiO_3)$ nanocomposites. In Figure 1, *a*, *b*, *c*, *d* and *e*, it can be seen the distribu-



Fig. 1. Microscope images (×10): (a) blend, (b) 1.4 wt.% BaTiO₃ NPs, (c) 2.8 wt.% BaTiO₃ NPs, (d) 4.2 wt.% BaTiO₃ NPs, (e) 5.6 wt.% BaTiO₃ NPs.



Fig. 2. FTIR analysis of PVA/PEG/BaTiO₃ nanocomposites: (a) blend, (b) 1.4 wt.% BaTiO₃ NPs, (c) 2.8 wt.% BaTiO₃ NPs, (d) 4.2 wt.% BaTiO₃ NPs, (e) 5.6 wt.% BaTiO₃ NPs.

tion and homogeneity of BaTiO₃ NPs within the (PVA-PEG) matrix.

FTIR analysis of (PVA/PEG/BaTiO₃) nanocomposites' samples is shown in Fig. 2. FTIR manifests the nanocomposites' interactions. The band around 3262 cm⁻¹ is related to OH group. The strong band around 1085 cm⁻¹ is attributed to the stretching mode of C–O group. The two strong bands observed around wave numbers of 1416 cm⁻¹ and 840 cm⁻¹ are attributed to the bending and stretching modes of CH₂ group, respectively [40].

Figure 3 shows the variation of electrical capacitance of



Fig. 3. Variation of the electrical capacitance for $\rm PVA/PEG/BaTiO_3$ nanocomposites with pressure.

 $(PVA/PEG/BaTiO_3)$ nanocomposites with pressure (compression). As shown in Figure 3, the electrical capacitance increases with increasing of the pressure. The crystal consists of multiple interlocking domains, which have positive and negative charges. These domains are symmetrical within the crystal, with the result that the crystal has a net charge of zero. When a stress is applied to the crystal, this symmetry is broken, and, in order to restore the symmetry, these domains realign themselves and, through the realignment, generate a current, and the capacitance will be increased [41–45].

4. CONCLUSIONS

The (PVA/PEG/BaTiO₃) nanocomposites have been prepared by using casting method. The studied characteristics in this work included: microscopic images, FTIR analysis, and pressure-sensor application. The results indicated that the capacitance of (PVA/PEG/BaTiO₃) samples increases with the increase in pressure. This behaviour makes it possible the (PVA/PEG/BaTiO₃) nanocomposites be used for pressure-sensor applications.

REFERENCES

- 1. M. O. Farea, A. M. Abdelghany, and A. H. Oraby, RSC Adv., 10: 37621 (2020).
- 2. A. Kausar, Adv. in Mat. Sci., 20, Iss. 3: 5 (2020); doi:10.2478/adms-2020-0013
- P. Rani, M. B. Ahamed, and K. Deshmukh, *Mater. Res. Express*, 7, No. 6: 064008 (2020); https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab9853

- 4. Y. C. Li, S. C. Tjong, and R. K. Y. Li, *Poly. Lett.*, **5**, No. 6: 526 (2011); doi:10.3144/expresspolymlett.2011.51
- A. Hashim, K. H. H. Al-Attiyah, and S. F. Obaid, Ukr. J. Phys., 64, No. 2: 157 (2019); https://doi.org/10.15407/ujpe64.2.157
- K. H. H. Al-Attiyah, A. Hashim, and S. F. Obaid, International Journal of Plastics Technology, 23, No. 1: 39 (2019); https://doi.org/10.1007/s12588-019-09228-5
- A. Hashim and Z. S. Hamad, J. of Bionanoscience, 12, No. 4: 488 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1551
- A. Hashim and Q. Hadi, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29: 11598 (2018); https://doi.org/10.1007/s10854-018-9257-z
- A. Hashim and N. Hamid, Journal of Bionanoscience, 12, No. 6: 788 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1591
- A. Hashim and Z. S. Hamad, J. of Bionanoscience, 12, No. 4: 504 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1561
- 11. D. Hassan and A. Hashim, J. of Bionanoscience, 12, No. 3: 341 (2018); https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1533
- D. Hassan and A. Hashim, J. of Bionanoscience, 12, No. 3: 346 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1537
- A. J. Kadham, D. Hassan, N. Mohammad, and A. Hashim, Bulletin of Electrical Engineering and Informatics, 7, No. 1: 28 (2018); doi:10.11591/eei.v7i1.839
- A. Hashim and Q. Hadi, J. of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 28, Iss. 4: 1394 (2018); https://doi.org/10.1007/s10904-018-0837-4
- H. Ahmed, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, Transactions on Electrical and Electronic Materials, 20: 206 (2019); https://doi.org/10.1007/s42341-019-00100-2
- 16. I. R. Agool, F. S. Mohammed, and A. Hashim, *Advances in Environmental Biology*, 9, No. 11: 1 (2015).
- 17. B. H. Rabee and A. Hashim, European Journal of Scientific Research, 60, No. 2: 247 (2011).
- N. H. Al-Garah, F. L. Rashid, A. Hadi, and A. Hashim, *Journal of Bionano-science*, **12**, No. 3: 336 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1538
- H. Ahmed, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, Transactions on Electrical and Electronic Materials, 20: 218 (2019); https://doi.org/10.1007/s42341-019-00111-z
- S. Hadi, A. Hashim, and A. Jewad, Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 5, No. 9: 2192 (2011).
- F. A. Jasim, A. Hashim, A. G. Hadi, F. Lafta, S. R. Salman, and H. Ahmed, Research Journal of Applied Sciences, 8, Iss. 9: 439 (2013).
- 22. F. A. Jasim, F. Lafta, A. Hashim, M. Ali, and A. G. Hadi, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 8, No. 5: 140 (2013).
- 23. H. Abduljalil, A. Hashim, and A. Jewad, European Journal of Scientific Research, 63, No. 2: 231 (2011).
- Z. Al-Ramadhan, A. Hashim, and A. J. K. Algidsawi, AIP Conference Proceedings, 1400, No. 1: 180 (2011); https://doi.org/10.1063/1.3663109
- 25. A. Hashim and Z. S. Hamad, J. Nanostruct., 9, No. 2: 340 (2019); doi:10.22052/JNS.2019.02.016

192

- Kh. H. H. Al-Attiyah, A. Hashim, and S. F. Obaid, J. of Bionanoscience, 12, No. 2: 200 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1526
- 27. M. A. Habbeb, A. Hashim, and Abdul-Raheem K. AbidAli, European Journal of Scientific Research, 61, No. 3: 367 (2011).
- 28. B. Hussien, A. K. Algidsawi, and A. Hashim, Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 5, No. 7: 933 (2011).
- D. Hassan and A. H. Ah-Yasari, Bulletin of Electrical Engineering and Informatics, 8, Iss. 1: 52 (2019); doi:10.11591/eei.v8i1.1019
- 30. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 18, No. 4: 983 (2020); https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.983
- A. Hashim, H. M. Abduljalil, and H. Ahmed, *Egypt. J. Chem.*, 63, No. 1: 71 (2020); doi:10.21608/EJCHEM.2019.10712.1695
- 32. H. Ahmed and A. Hashim, *Egypt. J. Chem.*, **63**, No. 3: 805 (2020); doi:10.21608/EJCHEM.2019.11109.1712
- H. Ahmed, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Egypt. J. Chem.*, 62, No. 9: 1659 (2019); doi:10.21608/EJCHEM.2019.7154.1590
- A. Hadi, A. Hashim, and D. Hassan, Bulletin of Electrical Engineering and Informatics, 9, No. 1: 83 (2020); doi:10.11591/eei.v9i1.1323
- H. Ahmed, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Egypt. J. Chem.*, 62, No. 4: 1167 (2019); doi:10.21608/EJCHEM.2019.6241.1522
- 36. A. Hashim, A. J. K. Algidsawi, H. Ahmed, A. Hadi, and M. A. Habeeb, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, No. 1: 91 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.01.091
- A. Hashim, A. J. K. Algidsawi, H. Ahmed, A. Hadi, and M. A. Habeeb, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, No. 2: 353 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.353
- A. Hashim and A. Jassim, Sensor Letters, 15, No. 12: 1003 (2017); doi:10.1166/sl.2017.3915
- A. Hashim, M. A. Habeeb, A. Khalaf, and A. Hadi, Sensor Letters, 15: 589596 (2017); https://doi.org/10.1166/sl.2017.3856
- 40. A. Hashim, I. R. Agool, and K. J. Kadhim, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29, Iss. 12: 10369 (2018); https://doi.org/10.1007/s10854-018-9095-z
- 41. A. Hashim and A. Hadi, Ukrainian J. of Phys., 62, No. 12: 1050 (2017); doi:10.15407/ujpe62.12.1050
- 42. A. Hashim and A. Hadi, Sensor Letters, 15, No. 12: 1019 (2017); doi:10.1166/sl.2017.3910
- 43. A. Hashim and A. Hadi, Ukrainian J. of Phys., 63, No. 8: 754 (2018); https://doi.org/10.15407/ujpe63.8.754
- 44. A. Hashim and Q. Hadi, Sensor Letters, 15, No. 11: 951 (2017); doi:10.1166/sl.2017.3892
- 45. A. Hashim, M. A. Habeeb, A. Hadi, Q. M. Jebur, and W. Hadi, Sensor Letters, **15**: 998 (2017); doi:10.1166/sl.2018.3935

© 2022 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні.

PACS numbers: 61.05.cp, 68.37.Hk, 68.37.Ps, 78.30.Jw, 79.60.Fr, 82.35.-x, 82.80.Pv

Synthesis and Characterisation of Poly(2-Formylpyrrole) (PFPy) by Acids Catalysis and Study of Its Particles' Size

Ahmad Al-Hamdan¹, Ahmad Al-Falah², Fawaz Al-Deri¹, and Ibrahim Al-ghoraibi³

¹Department of Chemistry Damascus University, Damascus, Syria ²Department of Chemistry and Faculty of Pharmacy, Arab International University (AIU), Damascus, Syria ³Department of Physics, Damascus University, Damascus, Syria

In this paper, poly(2-formyl pyrrole) (PFPy) is synthesized using hydrochloric acid as catalyst in alcohol. PFPy is dark-green very fine powder. Then, the polymer forms glass substrate in the reaction mixture. The resulting polymer is characterized by FTIR, EDX and XPS to determine the polymer structure. The polymer is scanned by scanning electron microscope (SEM), and its film is investigated by atomic force microscope (AFM) for its morphological properties. We found the polymer consisting of spherical particles with a rough surface (with average diameters of 430 nm), and they form clusters. We propose a method for calculation of particles' size depending on the crystals' size (by means of the Scherrer equation) and percentage of crystallization of polymer from XRD analysis. The average particles' size is of 336.7 nm. The particles' size in this method may be closer to reality because the XRD analysis includes a large number of particles, and it is not optional as based on the SEM and AFM characterization.

У цій роботі полі(2-форміловий пірол) (ПФП) синтезується з використанням соляної кислоти в якості каталізатора у спирті. ПФП є темнозелений дуже тонкоподрібнений порошок. Потім полімер утворює скляну підкладинку в реакційній суміші. Одержаний полімер характеризується інфрачервоною спектроскопією на основі Фур'є-перетвору, методами енергодисперсійної рентґенівської спектроскопії та рентґенівської фотоелектронної спектроскопії для визначення полімерної структури. Полімер сканується сканувальним електронним мікроскопом (СЕМ),

195

а його плівка досліджується атомно-силовим мікроскопом (ACM) на предмет його морфологічних властивостей. Ми виявили полімер, що складається зі сферичних частинок із шерсткою поверхнею (із середнім діяметром у 430 нм), і вони утворюють скупчення. Запропоновано методу розрахунку розміру частинок залежно від розміру кристалів (за допомогою Шеррерового рівняння) та відсотка кристалізації полімеру за даними рентґеноструктурної аналізи. Середній розмір частинок становить 336,7 нм. Розмір частинок у цій методі може бути ближче до реальности, оскільки рентґеноструктурна аналіза включає велику кількість частинок, та вона не є необов'язковою, оскільки базується на характеризації через СЕМ та АСМ.

Key words: polymerization, acid catalysis, XRD, particles' size, polyformyl pyrrole.

Ключові слова: полімеризація, кислотна каталіза, рентґенівська дифракція, розмір частинок, поліформіловий пірол.

(Received 27 March, 2021; in revised form, 8 April, 2021)

1. INTRODUCTION

Conductive polymers were discovered in the mid of 20th century; this was a turning point in the scientific world due to their wide range of applicability [1]. Recently, conducting polymers are used in sensors [2, 3], biosensors [3], capacitors [4], solar cells [5], optical displays [6], and light emitting diodes [7], as rechargeable batteries [8], enzyme immobilization matrices [9], membranes [10], gas separation membranes [11] and electrochromic devices [12]. Conductive polymers were used as thin films for most of their applications. In recent years, synthesis and characterization of polymers containing heteroaromatic rings [13] such as pyrrole, furan and thiophene [14] have been extensively studied because of their potential in advanced optoelectronic applications [13]. Polypyrrole (PPy) and its derivatives are the most widely studied conductive polymers due to the easily oxidizable monomer in aqueous solution [15], the high electrical conductivity, good electrochemical properties, thermal stability [16] and the high mechanical strength, which is easily generated both chemically and electrochemically [17]. Intrinsic properties of polypyrrole including environmental stability, good redox and conductivity behaviour [18] have many applications, including batteries, electrochemical sensors and biosensors [19], conductive textiles and fabrics, drug delivery systems and mechanical actuators [20]. Polypyrrole is electrochemically driven and can be constructed in linear or bending (bilayer) actuators. [21] Poly(2-formylpyrrol) was synthesized by addition of thionylchloride to its solution in tetrachlorocarbon [22]. The 2-formylpyrrole can polymerize in acid without an oxidizing agent. Poly(2-formylpyrrole) was synthesized using acidic catalyst in alcohol. The prepared polymer was characterized by FTIR, XPS, EDX, SEM and EIS technique.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials

Pyrrole-2-carboxaldehyde 98% sigma, hydrochloric acid 35.5% sigma, sulfuric acid 98% sigma acetic acid, trichloroacetic acid sigma, formic acid sigma.

2.2. Measurements

Poly(2-formylpyrrole) was characterized with FTIR (JASCO FT/IR model M4100) spectrophotometer between 4000 and 400 cm⁻¹. Surface morphologies were examined with SEM, EDX and XPS (TESCAN model MIRA3), XRD (Philips, model:PW1370, Cu(0.154056 nm) step size 0.05 deg.) and AFM (Nanosurf model:eseyscan2).

2.3. Synthesis

The 2-formyl pyrrole (10 mmol, 0.97 g) was dissolved in the alcohol (25 ml); then hydrochloric acid 35.5% (10 ml) was added. Mixture solution was placed at room temperature for 48 h. Colour of reaction solution changed to yellow one and then to black one. Then, the polymer precipitates and forms on the walls of the reaction vessel and any substrate (*e.g.*, glass) in the reaction mixture. Formed precipitate was collected by decantation; KOH (5%) solution was added, and mixture was boiled for several minutes. The precipitate was filtered and washed with distilled water and, then, alcohol each one several times and dried at 105°C for 48 hours. It was kept for study later on.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. FTIR Analysis

FTIR spectrum of solid content of the reaction was recorded after 2, 7, 15, 30 min and 48 h (polymer). Figure 1 shows FTIR spectrum for monomer and solid content of the reaction at several reaction times. For monomer (Fig. 1, a), the peak at 3441 cm⁻¹ was related



Fig. 1. FTIR spectrum: a—monomer; b—solid content of the reaction after 2 min; c—after 7 min; d—after 15 min; e—after 30 min; f—polymer.

to N-H in pyrrole rings, absorption bands at 3230 cm⁻¹ were due to aromatic C-H, peaks about 2757 cm⁻¹ are attributed to C-H aldehyde, peak at 1667 cm⁻¹ was related to C=O aldehyde, and the peaks between 1500 cm⁻¹ to 1000 cm⁻¹ were due to C=C in pyrrole ring and C-H out of plane. Solid content of the reaction after 2, 7, 15 and 30 min (Fig. 1, b, c, d and e, respectively) have wide peak at 3512 cm⁻¹, which was due to humidity. Most peaks were shifted because of polymerization. The peak at 3441 cm⁻¹ for monomer is masque by the peak at 3512 cm⁻¹ because water confinement within the polymer structure. Also, the peak at 1667 cm⁻¹ in monomer spectra become weaker and was shifted to 1671 cm⁻¹, 1675 cm⁻¹, 1678 cm⁻¹, 1680 cm⁻¹, 1685 cm⁻¹ for 2, 7, 15, 30 min and polymer, respectively. This shows that polymerization reaction is happened on aldehyde group. Peaks in the fingerprint region after polymerization were become weaker and less intense.

3.2. XPS Analysis

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is an excellent technique


Fig. 2. X-ray photoelectron spectroscopy for PFPy.



Fig. 3. C1s spectra with typical peaks.

for analysing the top of 5-10 nm of a surface. Figure 2 shows the x-ray photoelectron spectroscopy for polymer PFPy. XPS spectra had three peaks at 534.6, 401.5 and 286.3 eV, which were due to O1s, N1s and C1s, respectively. This shows that the polymer make up carbon, oxygen and nitrogen.

Figure 3 shows the analysis of C1s peak. From Figure 3, carbon atoms in polymer were of three kinds: C=C-H (286.45) 56.57%, C-N (287.3) 37.72%, C=O (289.6) 5.7%. This result corresponds to number of atoms in the formula.

3.3. EDX Analysis

EDX is used to determine the relative composition of the elements on a surface. Table 1 shows EDX analysis for three areas of polymer surface. This table shows disproportionate relative composition due

	area 3		area	area 2		area 1		
Element C	Atomic, %	wt. %	Atomic, %	wt. %	Atomic, %	wt. %	Element	
$\boldsymbol{100.0\%}$	70.4	64.8	74.6	68.5	66.2	61.2	С	
19.1%	13.5	14.5	8.8	9.4	18.2	19.6	Ν	
22.0%	15.5	19.0	15.4	18.8	15.6	19.2	0	
0.9%	0.6	1.7	1.2	3.3	0.0	0.0	Cl	
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	Total	

TABLE 1. EDX analysis for three areas of polymer surface.

to the inaccuracy of the EDX analysis. The polymer contains carbon 70.42%, nitrogen 13.48% and oxygen 15.02%. The rate N/C is of about 19.1% (one nitrogen atom for five carbon atoms). This is according with polymer structure. The oxygen rate is more than expected because of the water confinement within the polymer structure.

3.4. Scanning Electron Microscopy

The morphology of poly(2-formylpyrrole) particles was studied using scanning electron microscope. Figure 4 shows the photo of its scanning electron microscopy (SEM). The polymer consists of spherical nanoparticles, which were merged together to be cluster. The particles in the cluster have rough surface and average size of about 438 nm.

3.5. X-Ray Diffraction (XRD)

The crystal structures of PFPy were characterized by XRD analysis. Figure 5, *a* shows the XRD pattern of PFPy. The broad peaks below the baseline are mainly due to the scattering from PFPy chains at the interplanar spacing and indicate a typical form of amorphous polymer [23]. To determine the crystalline percentage $P_{cry}\%$, it is essential to deconvolute the XRD spectra of the samples to find the area of the amorphous and crystalline peaks [24]. The $P_{cry}\%$ was calculated using Equation from [25, 26]:

$$P_{cry} \% = \frac{A_{cry}}{A_{cry} + A_{Amo}} \times 100$$
, (1)

where A_{cry} and A_{Amo} are the area of crystalline peaks and the area of amorphous ones, respectively [26]. The crystalline percentage P_{cry} %



Fig. 4. Photo of the scanning electron microscopy (SEM) for polymer.



Fig. 5. X-ray diffraction (XRD) for polymer.

was of about 1.46%. Figure 5, *b* shows the XRD pattern of PFPy for crystalline part. If we check the main peaks of the XRD patterns carefully, the peaks situate at 26.81, 28.42, 31.75 and 45.45° giving *d* spacing of 0.333, 0.314, 0.282 and 0.199 nm, respectively [27].

Table 2 shows the percentage areas of crystalline peaks, particles' size and d spacing for polymer from XRD pattern.

The polymer particles are formed during the deposition of the polymer from the solution; in the beginning, crystals are formed of several polymer chains, and then, particles are randomly gathered to configure particles (Fig. 6).

In the polymer particle, percentage of the crystals can be given by

$$P_{cry}\% = \frac{m_{cry}}{m_{tot}} \times 100.$$
 (2)

The density of polymer is same for crystal and amorphous parts. So, Eq. (2) can be written as follows:

Peak No.	2 theta, $^\circ$	A, %	FMW, rad	Particles' size, nm	d spacing, nm
P1	26.81	0.30%	0.00240	58.61	0.333
P2	28.42	0.24%	0.00204	69.49	0.314
P3	31.75	0.62%	0.00347	41.05	0.282
P4	45.45	0.30%	0.00290	51.28	0.199

TABLE 2. Percentage areas of crystalline peaks and their parameters.



Fig. 6. Growth of polymer particles on its crystal.

$$P_{cry}\% = rac{v_{cry}}{v_{tot}} \times 100 = rac{r_{cry}^3}{r_{tot}^3} \times 100$$
 . (3)

For i^{th} crystal, its diameter is D_i and percentage $P_i\%$ based on Eq. (2) can be written as follows:

$$P_{cry}\% = \frac{1}{r_{tot}^3} \left(\frac{\sum_{i=1}^n P_i\% \cdot D_i}{2P_{cry}\%} \right)_{cry}^3 \times 100, \qquad (4)$$

$$r_{tot}^{3} = \frac{1}{P_{cry}\%} \left(\frac{\sum_{i=1}^{n} P_{i}\% \cdot D_{i}}{2P_{cry}\%} \right)_{cry}^{3} \times 100.$$
 (5)

If D_i is average diameter of polymer particles, Eq. (2) can be written as follows:

$$D_{r} = \sqrt[3]{\frac{\left(\frac{\sum_{i=1}^{n} P_{i}\% \cdot D_{i}}{P_{cry}\%}\right)^{3}}{P_{cry}\%} \times 100}.$$
 (6)

The percentage of the crystals can be determined from XRD. By crystalline-peaks' parameters from Table 2, the particles' size can

be calculated by means of Eq. (6). The average particles' size is of 336.7 nm. The particles' size in this method may be closer to reality because the XRD includes a large number of particles and it is not optional as based on the SEM and AFM characterization.

3.6. Atomic Force Microscopy Analysis

Atomic force microscopy (AFM) is an excellent tool to study morphology and texture of diverse surfaces [28] and it is employed as a powerful technique to statistical study and analysis of the morphology of polymer thin films' surfaces with parameters such as roughness (R_a), root mean square (RMS), kurtosis (Ku), skewness (Sk) and mean diameter [29]. Atomic force microscopy scans the 5 μ m×5 μ m areas of polymer film with thickness of 280 nm.

Figure 7 shows 3D image, roughness, topography, mean diameter and elevation distribution of polymer film. Figure 7, b shows the polymer film roughness and RMS; statistical analysis of AFM data shows the surface parameter ($R_a = 2.63$ nm, RMS = 23 nm, $R_v = 2$ nm, $R_p = 34$ nm, $R_{max} = 37$ nm, Sk(RMS) = 1.98 and Ku = 5.49), when polymer formed and precipitated, the active points in surface of substrate absorb polymer chains. They accumulate on surface, grow to join together and form a rough layer, which seems as joined balls. Figure 7, d shows mean diameter of polymer particles in film, where average size is of about 420 nm that corresponds to what the SEM images show in this work.



Fig. 7. a) 3D image; b) roughness; c) topography; d) mean diameter; e) elevation distribution of thin film of polymer.

4. CONCLUSIONS

A novel polymer was synthesized by a simple and easy method by adding concentrated hydrochloric acid to the monomer solution in alcohol. The polymer was characterized by FTIR, EDX, XRD and XPS to confirm its structure. The polymer was scanned by scanning electron microscope, and its film was investigated by AFM for its morphological properties. The polymer particles have a rough surface, its diameters were less than 1000 nm, and the average diameter was of about 430 nm (in the synthesis conditions). In XRD, the crystalline percentage $P_{cry}\%$ was of about 1.46%, and the average particles' size is of 336.7 nm.

5. HIGHLIGHTS

A novel polymer was synthesized and characterized by a simple and easy method.

New method was proposed for calculating polymer particles' size based on their crystallization and crystals' size from XRD data.

Particles' size determined by SEM and AFM is compared with XRD data.

6. COMPLIANCE WITH ETHICAL STANDARDS:

Funding. This study was funded by Al-Furat University and Damascus University.

Conflict of interest. Authors declare that they have no conflict of interest.

REFERENCES

- 1. R. Kumar, S. Singh, and B. C. Yadav, *IARJSET*, 2, Iss. 11: 2394 (2015).
- 2. S. C. Hernandez, Inter. Science, 19, Iss. 19-20: 2125 (2007).
- 3. Y. P. Zhang, S. H. Lee, K. R. Reddy, A. I. Gopalan, and K.P. Lee, *Journal* of Applied Polymer Science, **104**, No. 4: 2743 (2007); doi:10.1002/app.25938
- A. Rudge, J. Davey, I. Raistrick, S. Gottesfeld, and J. P. Ferraris, Journal of Power Sources, 47, Nos. 1-2: 89 (1994); doi:10.1016/0378-7753(94)80053-7
- 5. J. C. Zhang, X. Zheng, M. Chen, X. Y. Yang, and W. L. Cao, *Express Polymer Letters*, 5, No. 5: 401 (2011); doi:10.3144/expresspolymlett.2011.39
- 6. A. Mirsakiyeva, *PhD Thesis* (Stockholm: KTH Royal Institute of Technology: 2017).
- T. Kasa and F. Gebrewold, Advances in Physics Theories and Applications, 62, No. 2017: 28 (2017).
- 8. L. Duan, J. Lu, W. Liu, P. Huang, W. Wang, and Z. Liu, Colloids and Sur-

faces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 414, No. 2012: 98 (2012); doi:10.1016/j.colsurfa.2012.08.033

- G. Bayramoğlu, M. Karakışla, B. Altintaş, U. Metin, M. Saçak, and M. Arica, *Process Biochemistry*, 44, No. 8: 880 (2009); doi:10.1016/j.procbio.2009.04.011
- H. Gherras, A. Yahiaoui, A. Hachemaoui, A. Belfeda, A. Dehbi, and A. I. Mourad, *Journal of Semiconductors*, 39, No. 10: 102001 (2018).
- X. Ding, F. Tan, H. Zhao, M. Hua, M. Wang, Q. Xin, and Y. Zhang, *Journal of Membrane Science*, 570–571, No. 1: 53 (2019); doi:10.1016/j.memsci.2018.10.033
- G. H. Shim and S. H. Foulger, *Photonics and Nanostructures Fundamentals and Applications*, **10**, No. 4: 440 (2012); doi:10.1016/j.photonics.2011.12.001
- B. X. Valderrama, E. Rodríguez, E. G. Morales, K. M. Chane, and E. Rivera, *Molecules*, 21, No. 172: 1 (2016); doi:10.3390/molecules21020172
- R. Kumar, S. Singh, and B. C. Yadav, International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology, 2, Iss. 11: 110 (2015); doi:10.17148/IARJSET.2015.21123
- D. Ateh, H. Navsaria, and P. Vadgama, Journal of The Royal Society Interface, 3, Iss. 11: 741 (2016); doi:10.1098/rsif.2006.0141
- W. Yuan, X. Yang, L. He, Y. Xue, S. Qin, and G. Tao, Frontiers in Chemistry, 6, Iss. 1: 1 (2018); doi:10.3389/fchem.2018.00059
- 17. T.-H. Le, Y Kim, and H. Yoon, *Polymers*, 9, Iss. 12: 150 (2017); doi:10.3390/polym9040150
- 18. R. Ansari, E.-J. of Chem., 3, Iss. 4: 186 (2006); doi:10.1155/2006/860413
- Y. Shao, J. Wang, H. Wu, J. Liu, I. A. Aksay, and Y. Lin, A Review. Electroanalysis, 22, Iss. 10: 1027 (2010); doi:10.1002/elan.200900571
- D. Reynaerts, J. Peirs, and H. Van Brussel, Sensors and Actuators A: Physical, 61, Nos. 1-3: 455 (1997); doi:10.1016/s0924-4247(97)80305-6
- J. D. Larson, C. V. Fengel, N. P. Bradshaw, I. S. Romero, J. M. Leger, and A. R. Murphy, *Materials Chemistry and Physics*, 186, No. 15: 67 (2017); doi:10.1016/j.matchemphys.2016.10.030
- 22. H. Braunling and R. Becker, Basic Polypyrrylenemethines and Salts Thereof, and a Process for Their Preparation (Patent No: US5004560A USA) (1991).
- X.-Y. Hu, J. Ouyang, G. Liu, M. Gao, L. Song, J. Zang, and W. Chen, *Polymers*, 10, No. 8: 882 (2018); doi:10.3390/polym10080882
- 24. S. B. Aziz, Advances in Materials Science and Engineering, 2016, No. 1: 1 (2016); doi:10.1155/2016/2527013
- 25. A. S. Marf, R. M. Abdullah, and S. B. Aziz, *Membranes*, **10**, No. 4: 71 (2020); doi:10.3390/membranes10040071
- B. Aziz, S. Marf, A. Dannoun, E. M. Brza, and R. M. Abdullah, *Polymers*, 12, No. 10: 2184 (2020); doi:10.3390/polym12102184
- C. He, C. Yang, and Y. Li, Synthetic Metals, 139, No. 2: 539 (2003); doi:10.1016/s0379-6779(03)00360-6
- B. Kumar and T. Rao, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 7, No. 4: 1881 (2012).
- J. Arjomandi, D. Raoufi, and F. Ghamari, The Journal of Physical Chemistry C, 120, Iss. 32: 18055 (2016); https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04913

PACS numbers: 61.43.Gt, 65.80.-g, 68.43.Mn, 68.43.Nr, 81.05.Rm, 81.05.U-, 92.40.Lg

Вивчення впливу параметрів гідротермальної карбонізації кавового шламу на порувату структуру та сорбційні властивості гідровугілля

Н. В. Сич, М. М. Циба, В. М. Вікарчук, Л. А. Купчик, О. С. Федоришин, М. В. Кравченко

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, вул. Генерала Наумова, 13, 03164 Київ, Україна

Досліджено впливи температури, тривалости та співвідношення «вихідна речовина:вода» (S:L) на вихід, порометричні та гідрофобні властивості одержуваного гідровугілля в процесі гідротермальної карбонізації (ГТК) кавового залишку та кавового залишку після екстракції з нього жирних органічних кислот гексаном. Встановлено, що найбільший вплив на вихід продукту в процесі ГТК спричиняє температура. Із зростанням температури вихід вуглецю із біомаси збільшується та досягає 70-90%, що у порівнянні з виходом (19-23%) при традиційній карбонізації (ТК) більше у 3-4 рази. Встановлено, що зразки одержаного гідровугілля в процесі ГТК набувають поруватости. Питома поверхня за БЕТ при цьому коливається в межах 19-27 м²/г. Характерною особливістю одержаних зразків є наявність виключно мезопоруватої складової. Виявлено, що термооброблена маса, одержана за допомогою ГТК, проявляє знебарвлювальну здатність щодо метиленового блакитного (МБ). Найкращі зразки, одержані за температури у 200-220°С та співвідношень 1:5 і 1:7, поглинають до 95-107 мг/г МБ, що майже удвічі більше, ніж зразки карбонізату, одержані традиційним способом (55 мг/г МБ). Дослідження кінетики вологопоглинання зразків ГТК, одержаних за різних температур оброблення, але однакових співвідношення S:L і тривалости процесу, свідчить про достатньо високу гідрофільність гідровугілля. Зразки мають здатність утримувати значну кількість вологи (15–18%), що позитивно позначатиметься на поліпшенні та розпушуванні ґрунтів за застосування їх у сільському господарстві.

The effects of temperature, duration, and the ratio of the initial substance:water (S:L) on the yield, the porosimetric and hydrophobic properties of the obtained hydrochar during the hydrothermal carbonization (HTC) of the coffee residue and the coffee residue after the extraction of fatty organic acids from it with hexane are studied. As revealed, the tem-

207

perature has the greatest influence on the product yield in the HTC process. With an increase in temperature, the carbon yield increases and reaches 70-90% that is 3-4 times more than the yield (19-23%) with traditional carbonization (TC). As found, the samples of the obtained hydrochar in the HTC process acquire insignificant porosity. The BET specific surface area in this case fluctuates in the range of $19-27 \text{ m}^2/\text{g}$. A characteristic feature of the obtained samples is the presence of an exclusively mesoporous component. As revealed, the heat-treated mass obtained with the utilization of HTC exhibits a bleaching ability for methylene blue (MB). The best samples obtained at a temperature of 200-220°C and a ratio of S:L = 1:5 and 1:7 absorb up to 95-107 mg/g MB that is almost twice as much as the carbonizate samples obtained by the traditional method (55 mg/g MB). The study of the kinetics of moisture absorption of samples after HTC, obtained at different processing temperatures, but the same S:L ratio and the duration of the process, indicates a sufficiently high hydrophilicity of hydrochar. The samples have the ability to retain a significant amount of moisture (15-18%), which can positively affect the improvement and loosening of soils when used in agriculture.

Ключові слова: гідротермальна карбонізація, питома поверхня, порувата структура, сорбційні властивості, метиленовий блакитний, водопоглинання.

Key words: hydrothermal carbonization, surface area, porous structure, sorptive properties, methylene blue, water absorption.

(Отримано 10 березня 2021 р.)

1. ВСТУП

Розглядається підхід до переробки біомаси за рахунок проведення гідротермальної карбонізації (ГТК) відходів лігноцелюлозної сировини з можливим наступним проведенням фізичного активування водяною парою [1–5]. Для одержання сорбційного матеріялу використовували відходи, що представляють собою кавовий шрот.

Процес ГТК являє собою процес переробки, за якого за допомогою пари створюються тиск у 10–25 бар і температура у 180– 220°С. Продукт, одержаний в процесі ГТК, називають гідрочар («hydrochar»). А якщо температура знаходиться в діяпазоні 200– 300°С, то тверда фракція являється термообробленою масою, а сам процес називається «термообробленням». Крім того, від температури термооброблення залежить вихід продукту. В результаті м'якого термооброблення, коли температура підтримується на рівні 230°С, вихід продукту може сягати 90%.

Принципову схему перетворень за ГТК представлено на рис. 1 [6-12].

Переваги ГТК-технології перед іншими технологіями переробки біомаси полягають у простоті обслуговування обладнання, можливості використання одночасно суміші різних видів біомаси, а також у високій екологічності технології, яка запобігає забрудненню навколишнього середовища [1, 4, 5]. Щодо цього, найважливішими властивостями термообробленої біомаси являються висока адсорбційна здатність, яка сприяє усуненню із ґрунту надлишкових речовин, які сповільнюють розвиток кореневої системи рослин. Біочар («biochar») стабілізує ґрунт, вбираючи оксиди алюмінію. Завдяки поруватості забезпечується затримання харчових речовин і вологи у ґрунті. Такий продукт є хемічно інертним (не підлягає деструкції впродовж тисячоліть) і стабільним під час транспортування та зберігання.

Специфічні характеристики зумовлюють різноманіття способів використання біочару. Його використання в аґрарній галузі набирає нових обертів з кожним роком. Все більше підприємців у сільському господарстві звертають увагу на відновлення ґрунтів, займаючись пошуком безпечних рішень проблеми підвищення показників врожайности [5, 7, 8].

Біочар використовують у сільському господарстві для підвищення родючости сухих, виснажених ґрунтів. Поруватість біочару сприяє значно кращому затриманню у ґрунті поживних речовин і води, впливає на стимулювання росту культур за низького споживання води, що особливо актуально для засушливих реґіонів. Біочар змінює біологію ґрунту, зв'язуючи CO_2 на тривалий термін і тим самим забезпечуючи пониження викидів парникових газів в атмосферу, поліпшує її родючість, уможливлює зменшити кількість внесених добрив. Такий продукт вважають якісним добривом, оскільки він припиняє процес деґрадації ґрунту,



Рис. 1. Принципова схема гідротермальної карбонізації.¹

запобігаючи цілому ряду глобальних економічних та екологічних проблем. Використання екологічно безпечного засобу для відновлення ґрунту сприяє виведенню із ґрунту аґресивних хемічних препаратів, які вражають не тільки землю, але й загрожують здоров'ю людини [1, 6].

Біочар — це якісне добриво, яке виводить із ґрунту залишки хемічних речовин, яких було внесено раніше (гербіцидів, пестицидів, інших отрутохемікатів), сприяє функціонуванню мікроорганізмів, які позитивно впливають на врожайність, збільшує поруватість ґрунту, забезпечує доступ кисню до коренів рослин і циркуляцію повітря, поліпшує склад неродючих ґрунтів (глинозему, піщаних ґрунтів), нейтралізує ґрунти з підвищеною кислотністю, зберігає та підтримує поживні речовини і мікроелементи. Перспективним являється використання біочару для поліпшення ґрунту для кімнатних рослин і теплиць для вирощування розсади. Біочар користується попитом в цій сфері ще й тому, що має протипаразитарні й антибактеріяльні властивості.

Метою досліджень було здійснити процес ГТК кавових відходів, в результаті чого одержати гідрочар («hydrochar»), дослідити фізико-хемічні та порометричні характеристики продукту, виявити можливі галузі його використання.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Експерименти проводили із двома зразками кавових відходів: вживаною кавою, одержаною після приготування кавового напою, та тим самим зразком, але попередньо обробленим екстраґентом — гексаном.

Процедура оброблення гексаном мала на меті видалення ненасичених жирних кислот із кавової біомаси. Наважку зразка поміщали у циліндричний реактор, виготовлений із фторопласту. Заливали розраховану відповідно до умов карбонізації кількість води, добре перемішували. Далі фторопластовий реактор вставляли у металевий корпус і поміщали на карбонізацію у нагріту до відповідної температури піч. Зразок витримували впродовж встановленого часу (5, 10, 24 год). Нагрів вимикали та після остигання продукт виймали із реактора та висушували.

Дані про порувату структуру матеріялів, приготовану з використанням ГТК, одержували за допомогою ізотерм адсорбції– десорбції азоту, знятих за температури у 77 К, використовуючи газовий аналізатор NOVA 2200 (Quantachrome, USA). Перед проведенням мірянь зразки витримували під вакуумом у 1·10⁻⁴ торр за температури у 180°С впродовж 4 ч. Питому поверхню розраховували з використанням ВЕТ-рівняння (S_{BET}). t-Plot-методу використовували для оцінювання об'єму перехідних (V_{me}) та мікропор (V_{mi}) , а також поверхні мікропор (S_{mi}) . Розподіл пор за розмірами розраховували за допомогою ВЈН-методи, використовуючи ізотерму десорбції. Сумарний об'єм пор оцінювали, перетворюючи макимальний об'єм азоту, поглинутого за відносного тиску $p/p^{\circ} = 0.99$, в об'єм рідкого азоту. Об'єм перехідних пор розраховували як ріжницю між сумарним об'ємом пор і об'ємом мікропор.

Водопоглинення, — параметер, який уможливлює визначити ступінь гідрофобности матеріялу, — визначали наступним чином. Зразки висушують у бюксі до абсолютно сухого стану відповідно ДЕСТ 16483.7-71 і зважують з похибкою не більш 0,001 г. Зразки поміщають в ексикатор з дистильованою водою, ставлять на решітку, розміщену над водою, закривають кришкою та витримують за температури у $20 \pm 2^{\circ}$ С. Зразки періодично виймають із ексикатора та зважують у бюксах з похибкою не більш 0,01 г. Перше зважування здійснюють після витримки зразків упродовж 1 год., наступні — через кожні 30 хв. після першочергового ставлення зразка в ексикатор. Дослідження закінчують, коли ріжниця між двома останніми зважуваннями буде не більше 0,05 г.

Кількість поглинутої вологи (*W*) у процентах вираховують з точністю до 0,1% за формулою:

$$W = \frac{m_n - m_1}{m_1 - m} \cdot 100, \qquad (1)$$

де m — маса бюкса, г; m_1 — маса бюкса із зразком у абсолютно сухому стані, г; m_n — маса бюкса із зразком, зваженим через n хвилин з моменту першочергового ставлення зразка в ексикатор, г.

За показник водопоглинання беруть максимальну вологість деревини, витриманої до припинення водопоглинання.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для визначення оптимальних режимів проведення ГТК досліди проводили згідно зі створеною матрицею планування (табл. 1).

Технічно ГТК — це хемічний процес, який перетворює вологу біомасу в матеріял, зіставний з бурим вугіллям, який називають гідрочаром. Серед термічних метод ГТК має значні переваги під час перетворення біомаси, включаючи високу ефективність перетворення та відносно низьку робочу температуру. Елементну та структурну аналізи вихідної сировини, зразків нативної кави й обробленої гексаном після проведення ГТК представлено в табл. 2.

Згідно з декількома дослідженнями, різні параметри вплива-

№№ експ.	Співвідношення S:L	Температура, °С	Тривалість карбонізації, год.
№ 1	1:3	220	24
№2	1:5	200	10
№3	1:7	220	5
№4	1:5	200	10
№5	1:3	180	5
Nº6	1:7	180	24

ТАБЛИЦЯ 1. Параметри планування експерименту за проведення ГТК².

ТАБЛИЦЯ 2. Елементна та структурна аналізи вихідної сировини, зразків кавового шламу та шламу, обробленого гексаном, після ГТК.³

Різновид	Маркування	Елементна аналіза, ваг.%			Структурна аналіза, ваг.%		
зразків	зразків	С	Η	0	Целюлоза	Геміцелюлоза	Лігнін
Вихідна си- ровина		47,03	6,07	45,54	21,73	34,04	19,63
Зразки ви- користаної кави після ГТК	HTC180 HTC200 HTC220	49,57 51,48 56,14	5,93 5,43 4,96	44,50 43,09 38,9	21,33 18,54 16,61	36,45 37,28 38,68	23,15 22,94 21,51
Зразки кави, обробленої гексаном, після ГТК	HTC180 HTC200 HTC220	51,27 56,32 59,71	5,61 5,26 4,83	43,12 38,42 35,46	17,52 15,71 14,01	35,43 36,87 37,47	22,45 22,07 21,74

ють на вихід процесу ГТК, і в цьому процесі температура здійснює значний вплив. Отже, тиск і тривалість перебування являються функціями температури, що використовується для оптимізації процесу ГТК.

В таблиці 3 показано вплив параметрів, віднесених до умов перетворення використаної кави та зразків, підданих екстракції з них органічних речовин. Результати свідчать про те, що за температури біля 220°С і належної тривалости перебування зразка (10 та 24 год.), а також співвідношення S:L = 1:5 вихід вуглецю із біомаси збільшується.

Порівняння виходу за умови ГТК з виходом під час проведення звичайної карбонізації доводять, що за здійснення ГТК вихід перевищує 70%, а співвідношення H/C та O/C зменшуються у всіх випадках із гідрочаром. Вихід продукту з використанням кавового залишку переважає над виходом з кавового залишку, обробленого екстраґентом.

Маркування зразків відповідно до умов карбонізації	Співвідношення S:L	Температура, ∘С	Тривалість, год.	Вихід, % п	V_{S} to бензолу, $\mathrm{cm}^{3}/\mathrm{r}$	Сорбція МІ мг/г
Кавовий залишок HTC-1(1)				61,9	0,35	50
Кавовий залишок, оброблений гексаном HTC-1(2)	1:3	220	24	58,3	0,14	60
Кавовий залишок HTC-2(1)				91,7	0,36	60
Кавовий залишок, оброблений гексаном HTC-2(2)	1:5	200	10	70,2	0,14	92,5
Кавовий залишок HTC-3(1)				58,0	0,34	45
Кавовий залишок, оброблений гексаном HTC-3(2)	1:7	220	νÖ	50,9	0, 19	95
Кавовий залишок НТС-4(1)				67, 3	0,33	72,5
Кавовий залишок, оброблений гексаном HTC-4(2)	1:5	200	10	63,5	0,16	89,6
Кавовий залишок HTC-5(1)				94,1	0,35	95
Кавовий залишок, оброблений гексаном HTC-5(2)	1:3	180	υ	92,1	0, 19	107, 5
Кавовий залишок HTC-6(1)				60, 9	0,36	52,5
Кавовий залишок, оброблений гексаном HTC-6(2)	1:7	180	24	68,5	0,18	59,3
Кавовий залишок, карбонізова- ний традиційним способом	I	I		$17, 9{-}19, 2$	0,008	55
Кавовий залишок, оброблений гексаном, та карбонізований	I	l	Ι	23,1	0,012	65

ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ПАРАМЕТРІВ ГІДРОТЕРМАЛЬНОЇ КАРБОНІЗАЦІЇ ШЛАМУ 213

Аналіза одержаних даних доводить, що проведення ГТК зразків кавового відходу досягається значний вихід продукту, який змінюється від 58% для зразка HTC-1(2) до понад 90% для зразків HTC-5(1), HTC-5(2) та HTC-2(1). У той же час вихід за проведення звичайної карбонізації складає лише 18-19% для зразка кавового залишку та 23% — для кавового залишку, попередньо обробленого гексаном. Вихід продукту — це дуже важливий технологічний показник і у разі здійснення ГТК він перевищує відповідний показник за традиційної карбонізації у 3-4 рази.

Відносно здатности поглинати пари бензолу можна спостерігати досягнення достатньо значних величин V_s по бензолу — 0,16– 0,35 см³/г.

Зауважимо, що зразки, одержані за допомогою ГТК, демонструють здатність знебарвлювати метиленовий блакитний (МБ). Найліпші зразки поглинають 95–107 мг/г МБ. Для карбонізованого продукту це доволі значна величина і вона майже удвічі більша, аніж для карбонізату, одержаного традиційним способом (55 мг/г МБ). Тож, найліпші характеристики мають зразки, одержані за температури у 200–220°С та співвідношення 1:5 і 1:7.

Аналіза ізотерм сорбції–десорбції свідчить про те, що зразки в результаті ГТК набувають первинної поруватости та здатні поглинати азот у межах 40–120 см³/г в залежності від умов проведення процесу. Зразки з максимальним ступенем поглинання (80 і 200 см³/г) відповідають найвищим температурам карбонізації у 200 та 220°С за співвідношень S:L = 1:3, 1:5 та 1:7 і тривалости процесу у 5 і 10 годин (рис. 2).

Згідно з класифікацією ЮПАК [13], ізотерми можуть бути віднесені до ізотерм IV типу, для яких характерною ознакою є наявність петель гістерези, які асоціюються з капілярною конденсацією у мезопорах в інтервалі високих значень відносного тиску. Одержані ізотерми характеризуються широкими петлями гістерези, початкова точка яких відповідає відносному тиску 0,2- $45p/p^{\circ}$, а кінцева — $0,99p/p^{\circ}$. Характерною особливістю одержаних зразків є наявність виключно мезопоруватої складової.

На рисунку 3 представлено криві розподілу об'ємів пор за розмірами. Видно, що переважний розмір пор відповідає інтервалу в межах 4–10 нм з ефективним радіюсом пор у 6 нм, значення $dV(\log r)$ сягають 0,14–0,20 см³/г, у той час як для зразка, підданого традиційній карбонізації, ця величина не перевищує 0,02 см³/г, а ефективний радіюс пор складає лише 2 нм.

В процесі ГТК термооброблена маса набуває питомої поверхні за БЕТ (табл. 4) у межах 18–27 м²/г. Характерною особливістю одержаних зразків є наявність виключно мезопоруватої складової. До проведення ГТК ця величина складає для кавового залишку лише 0,41 м²/г, для залишку, обробленого гексаном, — 2,2



Рис. 2. Ізотерми сорбції-десорбції азоту зразками НТС-1 (*a*), НТС-3 (*б*) та НТС-4 (*в*): 1 — зразок, одержаний традиційною карбонізацією; 2 — зразок після ГТК; 3 — зразок, оброблений гексаном, після ГТК.⁴

м²/г. Середній радіює пор вираховується десятками нм для усіх зразків. Це свідчить про ефективність процесу ГТК.

Одержані зразки було протестовано на здатність набирати й утримувати вологу. Вологомісткість — один із важливих показників одержаного біочару [14], оскільки вона характеризує здатність утримувати вологу у разі застосування у посушливих ґрунтах. На рисунку 4 представлено кінетику вологовбирання зразків ГТК, одержаних за різних температур оброблення, але однакових співвідношення S:L і тривалости процесу. Дослідження проводилося в умовах витримки в ексикаторі з водою з фіксацією приросту ваги через певні проміжки часу. З рисунку видно, що впро-



Рис. 3. Розподіл пор за розмірами зразків НТС-1 (*a*), НТС-3 (*b*) та НТС-4 (*b*): 1 — зразок, одержаний традиційною карбонізацією; 2 — зразок після ГТК; 3 — зразок, оброблений гексаном, після ГТК.⁵

довж 7 годин дослідження вологомісткість досягає повного насичення, про що свідчить вихід кривої на плато. Було виявлено, що з підвищенням температури реакції зростає гідрофобність зразків. Також було помічено, що зміна зв'язаного вуглецю та летючих речовин уповільнювалася. Причина може полягати у тому, що велика кількість целюлози та геміцелюлози розкладається за ГТК до 280°С. Передусім, температура 280°С є кращим вибором з точки зору виходу та гідрофобности.

Утилізація відходів біомаси для виробництва гідрочарів являється привабливою, тому що вона пропонує рішення для управління твердими відходами, понижує вартість сировини. Властивості кінцевого продукту щодо цього можуть бути адаптованими для різних потреб.

По суті, ГТК являється термохемічним способом, який використовує докритичну воду для конверсії вологої біомаси у вуглецеві продукти шляхом фракціонування сировини.

Різновил	Питома	Питома		Середній радіює пор
тыюыд	S_{BET} , м $^2/г$	$S_{me}, \mathrm{m}^2/\mathrm{r}$, tot, CM / 1	Å
HTC-1(1)	24,8	24,8	0,17	139
HTC-1(2)	26,8	26,8	0,29	219
HTC-2(1)	25,7	25,7	0,17	76
HTC-2(2)	26,9	26,9	0,14	106
HTC-3(1)	26,7	26,7	0,17	130
HTC-3(2)	18,8	18,8	0,11	121
HTC-4(1)	24,5	24,5	0,14	111
HTC-4(2)	20,3	20,3	0,14	133
HTC-5(1)	20,7	20,7	0,14	54
HTC-5(2)	22,3	22,3	0,16	56
HTC-6(1)	12	12	0,11	180
HTC-6(2)	17,5	17,5	0,07	85
Кавовий залишок, карбонізований традиційним спо- собом	0,41	0,41	0,02	95
Кавовий залишок, оброблений гекса- ном, карбонізова- ний традиційним способом	2,2	2,2	0,024	225

ТАБЛИЦЯ 4. Порометричні характеристики зразків, одержаних за ГТК.⁶

ГТК супроводжується ефективною гідролізою та зневодненням біомаси і приводить до утворення гідрочару з високим вмістом кисневмісних функціональних груп, що робить його ефективним прекурсором для виробництва активованого продукту з розвиненою хемією поверхні. В досліджуваних зразках виявлено вміст карбоксильних груп, який змінюється в залежності від умов ГТК; щодо цього, найбільші значення кількости кисневмісних груп (1,0-1,2 мг-екв/г) досягаються для зразків з максимальною температурою ГТК.

4. ВИСНОВКИ

Встановлено, що найбільший вплив на вихід продукту в процесі гідротермальної карбонізації (ГТК) має температура. Із зростанням температури вихід вуглецю із біомаси збільшується. Вихід за умови ГТК (70–90%) у порівнянні з виходом за традиційної карбонізації (≅ 19–23%) зростає у 3–4 рази. Щодо цього, вихід



Рис. 4. Кінетика водопоглинання зразків, одержаних ГТК за різних температур.⁷

продукту з використанням кавового шламу переважає над виходом з кавового шламу, обробленого гексаном.

Досліджено, що в процесі ГТК зменшується співвідношення H/C і O/C у всіх випадках, що свідчить про зростання частки вуглецю, а отже, про ефективне перетворення біомаси у гідрочар.

Виявлено, що гідровугілля, одержане за допомогою ГТК, проявляє знебарвлювальну здатність щодо метиленового блакитного. Найліпші зразки, одержані за температури у 200–220°С та співвідношення 1:5 і 1:7, поглинають до 95–107 мг/г МБ, що майже удвічі більше, аніж для зразків карбонізату, одержаних традиційним способом (55 мг/г МБ).

Аналіза одержаних ізотерм сорбції–десорбції азоту свідчить про те, що зразки в результаті ГТК набувають поруватости. Питома поверхня за БЕТ тоді сягає 19–27 м²/г. Характерною особливістю одержаних зразків є наявність виключно мезопоруватої складової.

Дослідження кінетики вологовбирання зразків ГТК, одержаних за різних температур оброблення, але однакових співвідношення S:L та тривалости процесу, свідчить про високу здатність термообробленої маси утримувати значну кількість вологи (15– 18%), що позитивно впливатиме на поліпшення та розпушування ґрунтів під час застосування у сільському господарстві.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА-REFERENCES

1. L. Rudyk, Propozitsiya, No. 11: 56 (2018); Л. Рудик, Пропозиція, № 11: 56 (2018); https://propozitsiya.com/gidrotermalnaya-karbonizaciya-biomassy-

ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ПАРАМЕТРІВ ГІДРОТЕРМАЛЬНОЇ КАРБОНІЗАЦІЇ ШЛАМУ 219

put-k-resheniyu-ekologicheskih-problem

- 2. H. S. Kambo and A. Dutta, *Energy Conversion and Management*, 105: 746 (2015); https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.08.031
- D. Kim, K. Lee, D. Bae, and K. Y. Park, Journal of Material Cycles and Waste Management, 19: 1036 (2017); https://doi.org/10.1007/s10163-016-0572-2
- 4. S. E. Elaigwu and G. M. Greenway, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 118: 1 (2016); https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.12.013
- C. Peng, Y. Zhai, Y. Zhu, T. Wang, B. Xu, T.Wang, C. Li, and G. Zeng Journal of Cleaner Production, 166: 114 (2017); https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.108
- 6. M. T. Reza, J. G. Lynam, M. H. Uddin, and C. J. Coronella, *Biomass & Bio*energy, 49: 86 (2013); https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.12.004
- 7. Z. Liu and R. Balasubramanian, *Applied Energy*, **114**: 857 (2014); https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.06.027
- M. Sevilla, A. J. Macia-Agullo, and A. B. Fuertes, *Biomass & Bioenergy*, 35: 3152 (2011); https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.04.032
- 9. M. Pala, I. C. Kantarli, H. B. Buyukisik, and J. Yanik, *Bioresource Technology*, 161: 255 (2014); https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.052
- C. Peng, Y. Zhai, Y. Zhu, B. Xu, T. Wang, C. Li, and G. Zeng, Fuel, 176: 110 (2016); https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.02.068
- Y. Shen, S. Yu, S. Ge, X. Chen, X. Ge, and M. Chen, *Energy*, 118: 312 (2017); https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.12.047
- 12. D. Kim, K. Lee, and K. Y. Park, *Fuel*, **130**: 120 (2014); https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.030
- 13. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 57: 603 (1985).
- 14. Y. Wang, L. Qiu, M. Zhu, G. Sun, and T. Zhang, Scientific Reports, 9: 5535 (2019); https://doi.org/10.1038/s41598-019-38849-4

Institute for Sorption and Endoecology Problems, N.A.S. of Ukraine, 13, General Naumov Str., UA 02164 Krin, Ukraine,

UA-03164 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Schematic diagram of hydrothermal carbonization.

² **TABLE 1.** Experiment planning matrix for hydrothermal carbonization.

³ TABLE 2. Elemental and structural analyses of raw materials, samples of spent coffee and spent coffee treated with hexane after hydrothermal carbonization.

⁴ Fig. 2. Isotherms of sorption-desorption of nitrogen samples HTC-1 (a), HTC-3 (δ) and HTC-4 (a).

⁵ Fig. 3. Distribution of pores by sample size in HTC-1 (a), HTC-3 (b) and HTC-4 (c).

⁶ **TABLE 4.** Porometric characteristics of samples obtained by hydrothermal carbonization. ⁷ **Fig. 4.** Kinetics of water absorption of samples obtained by hydrothermal carbonization at different temperatures.

© 2022 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні.

PACS numbers: 61.05.cf, 61.05.cp, 78.40.-q, 78.67.Sc, 81.07.Wx, 87.64.Cc, 87.85.Rs

Властивості гемостатичних порошків на основі дисперсного кремнезему, альгінату натрію та наночастинок срібла

I. Петрик¹, А. Кравченко¹, А. Єременко¹, О. Оранська¹, А. Руденко², Т. Гриц³, М. Малишева³, Л. Штанова³, П. Янчук³, О. Цимбалюк³

¹Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова, 17, 03164 Київ, Україна ²Інститут урології НАМН України, вул. В. Винниченка, 9а, 04053 Київ, Україна ³Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 60, 01033 Київ, Україна

Одержано композиції на основі нанодисперсного кремнезему з альгінатом натрію (10% SiO₂) та наночастинок (HЧ) срібла або йонів Арґентуму (0,02-23% ваг.) з вираженими гемостатичними та бактерицидними властивостями. Показано, що присутність кремнезему в матриці альгінату натрію сприяє формуванню НЧ срібла меншого розміру та запобігає аґломерації НЧ. Визначено бактерицидну дію гібридних композитів по відношенню до ряду бактерій (*E. coli, K. pneumoniae, P. aeruginosa, S. aureus, C. albicans*), яка корелює з кількістю виділених йонів Арґентуму з поверхні порошків за контактування їх із водою і є оптимальною за вмісту Арґентуму від 3%. У дослідах на щурах з паренхіматозною кровотечею показано високу гемостатичну активність порошків.

The compositions with pronounced haemostatic and bactericidal properties based on nanodispersed silica with sodium alginate $(10\% \text{ SiO}_2)$ and silver nanoparticles (NPs) or Ag ions (0.02-23% wt.) are synthesized. As revealed, the presence of silica in the matrix of sodium alginate promotes the formation of silver NPs of smaller size and prevents their agglomeration. The bactericidal action of hybrid composites against a whole number of bacteria (*E. coli, K. pneumoniae, P. aeruginosa, S. aureus, C. albicans*) is determined; it correlates with the number of released Ag ions from the surface of powders upon their contacting with water and is optimal at an Ag content of 3%. In experiments on rats with parenchymal bleeding, high haemostatic activity of obtained powder compositions is demonstrated.

221

Ключові слова: нанодисперсний кремнезем, наночастинки срібла, альгінат натрію, поверхнево-плазмонний резонанс, бактерицидна активність, гемостатичні властивості.

Key words: nanodispersed silica, silver nanoparticles, sodium alginate, surface-plasmon resonance, bactericidal activity, haemostatic properties.

(Отримано 17 березня 2021 р.; після доопрацювання — 22 березня 2021 р.)

1. ВСТУП

Проблема доступности та відносно великої вартости наявних на ринку кровоспинних засобів вимагає пошуку нових гемостатичних матеріялів. У наявних на ринку комерційних матеріялах як основні діючі речовини використовуються амінокапронова кислота, полівініловий спирт, окиснена целюлоза, колаген, желатин, фібриноген та ін. [1]. Серед них особливо ефективними є гемостатичні матеріяли, створені на основі природнього полісахариду хітозану [2].

Використання іншого, більш дешевого та природньо доступного полісахариду, — альгінату натрію, — є альтернативним шляхом, здатним понизити собівартість гемостатичних матеріялів, зробити виробництво їх більш масовим, а продукт більш доступним. Альгінат натрію — природній гідрофільний аніонний полісахарид, що видобувається з бурих морських водоростей Phaeophyceae та широко застосовується у харчовій, біоінженерній і фармацевтичній галузях, легкорозчинний у воді, на відміну від хітозану; тому він є зручним для розробки простих екологічних метод створення кровоспинних матеріялів без застосування інших розчинників. Ідеальний кровоспинний засіб має забезпечувати гемостаз протягом декількох хвилин у місці активної кровотечі, бути простим у застосуванні, легким, міцним, довговічним під час зберігання у будь-яких умовах навколишнього середовища, безпечним і недорогим. Пов'язки на основі альгінатів демонструють високу гідрофільність — вони можуть поглинати воду, маса якої в кілька разів більша, аніж власна вага [3].

Для запобігання чи зменшення інфікованости ран розробляють композитні пов'язки на основі альгінатного гідроґелю, до яких додають різні наночастинки, що мають антибактерицидну дію. Серед природніх полімерів альгінат натрію являє собою природній лінійний полісахарид, що складається з ланок мануронової кислоти та гулуронової кислоти. Доведено, що альгінат має біосумісність, нетоксичність, неімуногенність, біорозкладанність, є екологічно безпечним, має антимікробну активність і може бути просто загущений двовалентними катіонами [4]. Наночастинки металів показали поліпшену антимікробну активність відносно стійких штамів мікроорганізмів з мінімальною токсичністю для клітин людини [5]. F. R. Diniz із співавторами показали на щурах, що гідроґелі на основі альгінату з наночастинками срібла пришвидшують загоєння ран, сприяючи більш ранньому розвитку первинних колагенових рубців [6].

Нанодисперсний кремнезем марки А300 з середнім розміром частинок у 9 нм [7] має відносно велику адсорбційну місткість щодо води; отже, використання його уможливлює швидко адсорбувати серед інших компонентів крові воду, що може бути сприятливим чинником для тромбоутворення в рані та зупинки кровотечі. Окрім адсорбції води, А300 має здатність до адсорбції токсичних речовин, що з брудом потрапляють до рани; особливо ця властивість є важливою, якщо поранення відбувається в ході бойових дій, в антисанітарних умовах тощо. Проте використання діоксиду силіцію бажано обмежити місцем тромбу у рані й уникати потрапляння його у кровоток людини задля уникнення взаємодії наночастинок кремнезему з мембранами здорових клітин еритроцитів і виникненням явища гемолізу [8]. Розв'язується ця задача створенням композиту альгінату натрію й А300, де наночастинки кремнезему знаходяться в матриці природнього полімеру й утримуються в його структурі, в той час як їхня поверхня лишається доступною для фізіологічних рідин крові. Відомою є здатність кремнезему спричиняти аглютинацію патогенних бактерій; проте він не проявляє бактерицидної дії [8]. Це спонукає до введення до досліджуваного композиту третього, бактерицидного аґента — наночастинок срібла, що мають біоцидні властивості в широкому діяпазоні штамів бактерій.

Метою даної роботи є розробка нових високоефективних кровоспинних засобів на основі альгінату натрію, доповненого високодисперсним кремнеземом і йонами металів з бактерицидними властивостями, а також вивчення їхніх фізичних, хемічних і в умовах *in vivo* гемостатичних властивостей.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Порошки одержували додаванням до водної суспензії альгінату натрію та дисперсного кремнезему колоїду наночастинок срібла. Приготування суспензії відбувалося у 2 етапи:

1) до 250 мл дистильованої води додавали 0,5 г альгінату натрію та перемішували до повного набухання його та розчинення;

2) до утвореного розчину додавали 5 г дисперсного кремнезему А300 та продовжували перемішувати до утворення в'язкої суспензії.

Колоїдні розчини наночастинок срібла одержували відновлен-

ням нітрату срібла (AgNO₃) тетрагідроборатом натрію (NaBH₄). До 100 мл водного розчину нітрату срібла заданої концентрації (від $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л) додавали 20 мл водного розчину NaBH₄ з концентрацією $3 \cdot 10^{-2}$ М та інтенсивно перемішували. Після набуття стійкого жовтого кольору (появи в УФ-видимому спектрі смуги поверхневого плазмонного резонансу з максимумом при $\lambda = 385$ нм) колоїд за інтенсивного перемішування додавали до суспензії. Після цього випаровували воду на роторному випаровувачі за температури у 150°С. Співвідношення А300 до альгінату натрію у кожній композиції було незмінним і становило 10% мас., за якого, як було визначено, композит є найбільш гемостатично активним.

Спектри поглинання колоїдів реєстрували за допомогою спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda 35, а спектри дифузного відбивання порошків — за допомогою приставки Labsphere RSA– PR-20 у діяпазоні довжин хвиль 200–1000 нм.

Рентґенограми порошків реєструвалися за допомогою дифрактометра DRON-4-07 (CuK) в геометрії Бреґґа-Брентано.

Для визначення впливу одержаних порошків на бактерії та міксоміцети використовували класичну мікробіологічну методу. Чашки Петрі було заповнено відповідним агаром тестових культур для бактерій і сабуром для грибів. Потім невеликі порції порошків поміщали на охолоджений агар тест-культури бактерій (106 КУО), дріжджі роду *Candida* (105 КУО) та грибкоутворювальні гриби — міксоміцети (105 КРУ) і ретельно розтирали шпателем Дригальського на поверхні агару. Після висихання чашки Петрі культивували в умовах термостату: для бактерій за 370°С протягом 24 годин, для грибів роду *Candida* за 36°С протягом 48 годин, для міксоміцетів за 280°С протягом 3-5 днів.

Гемостатичні властивості порошків вивчали на моделю паренхіматозної кровотечі з печінки білих щурів-самок масою у 300-400 г материнської лінії Вістар. Щурів доглядали в умовах віварію згідно зі стандартними умовами та вимогами, які відповідають принципам Європейської конвенції (Страсбурґ, 1986) та Гельсінської декларації Всесвітньої медичної асоціяції про гуманне поводження з тваринами (1996). Тварини були поділені на групи по 10 щурів у кожній; в контрольній групі гемостатики не використовувались. Операцію проводили під загальною анестезією, яку виконували за допомогою розчину тіопенталу натрію в дозі 6 мг/100 г. Після верхньосерединної лапаротомії в рану виводили ліву долю печінки, від якої відтинали крайню нижню частину розміром 2,5×0,5 см. Розтини призводили до рясної кровотечі. Ефективність застосування досліджуваних матеріялів оцінювали за показником крововтрати, який визначали зважуванням шматочків гемостатика (в контрольній групі використовували шматки медичної марлі масою близько 0,5 г) до та після контакту з раною кожні 3 хв. Моментом повної зупинки крові вважали цілковите припинення витоку крові після видалення з рани зразку гемостатичного матеріялу (марлі в контролі). Статистичні розрахунки здійснювали з використанням програмного забезпечення Statistica 8.0. (2007, StatSoft Inc., USA). Числові величини у тексті статті представлено як середнє арифметичне \pm стандартна похибка середнього (n — кількість дослідів) і на рисунках — як медіяна та квартилі. Для визначення достовірних відмінностей між групами застосовували непараметричну однофакторну дисперсійну аналізу Краскла–Уолліса; апостеріорну аналізу здійснювали за критерієм Данна. Достовірними вважали результати за умови p < 0,05.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для вивчення оптимального способу нанесення наночастинок срібла як бактерицидного аґента в суміші нанодисперсного кремнезему з альгінатом натрію (АН) було одержано дві серії зразків, які відрізняються тим, що в одній з них до суспензії АЗОО + АН вводили готові наночастинки металу (відновлені тетрагідроборатом натрію), а в іншій до аналогічної суспензії вводили розчин солі срібла (AgNO₃). Висушені порошки з НЧ срібла мали жовтий колір, про що свідчить поява смуги поверхнево-плазмонного резонансу (ППР) НЧ срібла ($\lambda \approx 400$ нм) у оптичному спектрі (рис. 1, *a*). Суспензії з вмістом йонів Ад мали матовий білий ко-



Рис. 1. Спектри дифузного відбивання порошків A300 + AH з наночастинками срібла (*a*) та порошків A300 + AH з йонами Ag^+ (*б*) у концентрації 0,02% (1), 0,23% (2), 2,3% (3) та альгінатом натрію (4).¹

лір до висушування, а за нагрівання в процесі сушки набували жовтого кольору, що говорить про відновлення їх з утворенням металічних наночастинок. Оптичні спектри таких порошків наведено на рис. 1, δ .

Відновлення йонів Ag в суміші A300 + AH в процесі нагрівання відбувається достатньо повільно порівняно з аналогічним процесом взаємодії йонів Ag з поверхнею текстилю. Хоча механізми процесів утворення HЧ практично однакові — за рахунок відновної дії взаємодії глікозидних груп поверхні AH з йонами Apґентуму, проте реакція відновлення проводилася за нижчої температури (150°C) порівняно з 200–220°C на тканинах, як нами раніше було показано [9], та можливо дифузія йонів уповільнена в присутності SiO₂. Треба також взяти до уваги, що частина йонів Ag може безпосередньо взаємодіяти з AH, утворюючи альгінат. Максимум інтенсивности спектру дифузного відбивання, розрахований через функцію Кубелки–Мунка для смуги ППР HЧ срібла, лежить у межах значень від 0,2 до 1,5 (рис. 2). Для порошків, одержаних введенням готових HЧ срібла, аналогічні значення інтенсивности у максимумі поглинання сягають від 0,4 до 10,8.

Сприяє відновленню йонів Ag^+ до Ag^0 за нагрівання суспензії наявність глікозидних залишків у структурі молекули альгінату натрію. Схожі процеси відбуваються під час одержання наночастинок срібла або Ag/Cu на поверхні бавовни за її термообробляння у присутності йонів відповідних металів [9]. Завдяки наявнос-



Рис. 2. Інтенсивність смуги спектру поверхнево-плазмонного резонансу наночастинок срібла в координатах функції Кубелки-Мунка залежно від концентрації Арґентуму у розчині, доданому до суспензії А300 + АН. 1 — порошки, одержані додаванням наночастинок срібла; 2 — порошки, одержані додаванням йонів Аg⁺.²



Рис. 3. a — спектри НЧ срібла у водному розчині АН, зареєстровані через 3 год. (1), 8 год. (2) та 3 доби (3) від моменту приготування; δ спектри НЧ срібла у водному розчині АН в діяпазоні концентрацій від 0,008 до 8,5% мас.³

ті ОН-груп альгінат натрію, окрім відновлювальних властивостей, проявляє протекторні властивості по відношенню до наночастинок металів [10, 11] на відміну від нанодисперсного кремнезему. З рисунку 2 видно, що більшість йонів Ад, що потрапили до суспензії, не відновлюються, а взаємодіють з молекулою полімеру, утворюючи альгінат срібла. Тому інтенсивність смуги ППР за всіх однакових умов і концентрацій для НЧ, відновлених АН, менша, ніж така для НЧ, відновлених боргідридом натрію. Слабка відновлювальна здатність АН, порівняно з NaBH₄, приводить до того, що в присутності альгінату натрію утворюються НЧ срібла з широким розподілом за розміром [12, 13]. На рисунку 3, а наведено спектри НЧ срібла у водному розчині АН (8,5% мас.), зареєстровані через 3 год., 8 год. і 3 доби від моменту приготування. Така поведінка відновлення срібла спостерігається для ряду концентрацій Ад по відношенню до АН, де останній виступає в ролі відновника — від 0,008 до 8,5% мас. (рис. 3, б). Проте застосування АН в комплексі з нанодисперсним кремнеземом дає змогу одержувати стабільні НЧ срібла з вужчим розподілом за розміром, про що свідчить більш вузька смуга ППР Ад (рис. 1) у порошках в присутності А300 і АН у порівнянні зі спектрами суспензій АН без кремнезему (рис. 3). Широке плече у довгохвильовій області свідчить про наявність аґломератів наночастинок, а положення смуги (з максимумом при 440 нм) — про відносно великий розмір НЧ, порівняно з такими в присутності А300 (смуга ППР на рис. 1 має максимум при 405 нм).

На рисунку 4 представлено дифрактограми порошків: А300 +

+ АН + йони Ад, АЗОО + АН + НЧ срібла, АЗОО, АН. Піки в дифрактограмі 4 спричинено тим, що АН має певну кристалічність завдяки сильній міжмолекулярній взаємодії, що забезпечується водневими зв'язками [14]. Два дифракційні піки зі значеннями $2\theta = 13.6^{\circ}$ і 21.6° належать до (110)-площини полігулуронату та (200)-площини поліманнуронату. Третя широка смуга в області 36,3° є аморфним гало. Нанодисперсний кремнезем А300 демонструє єдиний широкий дифракційний пік, що підтверджує аморфну природу діоксиду силіцію. Дифрактограми порошків А300 + + АН + НЧ срібла та А300 + АН + йони Ад (концентрація доданого розчину нітрату срібла до суспензій — 1.10⁻² моль/л) мають дифракційні піки при 38,4° і 44,1° і відповідають положенням піків (111) і (200) гранецентрованого кубічного металевого срібла. Це є свідченням кристалічної природи наночастинок. Обрахований за Шерреровою формулою розмір наночастинок срібла становить 9 і 12 нм для зразків з додаванням йонів і готових наночастинок відповідно.

Здатність НЧ срібла вивільняти у розчин йони Ag⁺ з поверхні забезпечує їхню високу бактерицидну активність, в якій наноча-



Рис. 4. Ренттенограми порошків: А300+АН+йони Ад (2,3%) (1), А300+ + АН + НЧ срібла (2,3%) (2), А300 (3), АН (4).⁴

ТАБЛИЦЯ 1. Відносна кількість йонів Арґентуму, що десорбуються з поверхні порошків у воду.⁵

Концентрація Ад	Частка вивільнених атомів Ад з поверхні порошку,				
по відношенню до АЗОО, моль%	$A300 + AH + HY cpid \pi a$	А 300 + АН + йони Ас			
	18	24			
20	1	24			
2,0	1	ے ۱			
0,23	< 1	< 1			

стинка виступає у ролі «депо йонів» [15, 16]. Надмірна кількість стабілізатора може сповільнити чи то повністю заблокувати цей процес, що неґативно відобразиться на біоцидних властивостях матеріялу [17, 18]. З іншого боку, надмірна кількість вільних йонів може бути токсичною для здорових клітин. Тому для створення бактерицидних матеріялів важливо встановити баланс між інтенсивністю виділення йонів Арґентуму наночастинками срібла та здатністю стабілізатора блокувати їх. В таблиці 1 наведено відносну кількість йонів Аg, десорбованих у воду протягом 4 годин, віднесену до їхньої початкової кількости. За малих концентрацій Ag десорбція не перевищує межі чутливости методи; тому для концентрацій Ag, менших за 0,02%, десорбція йонів Ag⁺ не спостерігалася.

Таким чином, є порогова концентрація Ag по відношенню до AH, менше якої вводити його недоцільно через блокування вивільнення йонів з поверхні НЧ срібла та тих, що були адсорбовані AH, що пригнічує біоцидні властивості одержаних порошків.

Бактерицидні властивості порошків було досліджено на штамах грам-неґативних бактерій: Escherichia coli, Klebsiella pneumoniae, Pseudomonas aeruginosa, грам-позитивних бактерій Staphylococcus aureus і грибів Candida albicans (табл. 2).

Завдяки наявності Ag бактерицидна активність порошків супроводжується гемолітичною активністю — руйнуванням червоних кров'яних тілець під зразком. Гемолітичну активність проявляли зразки з вмістом Ag від 0,3%. Тому рекомендовано лише зовнішнє застосування досліджуваних порошків як ранових присипок, модифікаторів бинтів, гемостатичних стрічок і медичного поролону.

Вивчення коаґуляційної активности дослідних зразків показало, що в контрольній групі за 15 хв. експерименту маса втраченої крові дорівнювала 0.47 ± 0.1 г. На відміну від контрольних показників, у групах, де було використано А300 + АН + НЧ срібла й А300 + АН + йони Ад (групи I і II відповідно), крововтрата за той самий відрізок часу становила $0,11 \pm 0,01$ г (p < 0,01) і $0,13 \pm 0,02$ г (p < 0,01). Тобто, порівняно з показниками контрольної групи, втрата крові за дослід у групах І і ІІ вірогідно зменшилася на 76,6% і 72,3% відповідно. Вірогідної ж ріжниці між показниками дослідних груп виявлено не було (рис. 5). Дослідження динаміки крововтрат показало, що за перші З хв. кровотечі маса крові під впливом порошку АЗОО + АН + НЧ срібла зменшилася на 68,3%; *p* < 0,01 (0,060 ± 0,010 г) відповідно щодо контрольних значень $(0,189 \pm 0,038 \text{ г})$ (рис. 5, *a*). Впродовж проміжків часу 3-6 хв., 6-9 хв., 9-12 хв. ріжниця між показниками контрольної та дослідних груп була невірогідною.

Гемостатичні аґенти — це матеріяли, які швидко зупиняють

Ilerar muna Karamanisi	Концентрація Ад по відношенню до А300, моль%							
культура оактери	23	2,3	0,23	0,02	0,002	0,0002		
E. coli	17	10	0	0	0	0		
K. pneumoniae	15	7	0	0	0	0		
P. aeruginosa	18	12	11	0	0	0		
S. aureus	20	12	0	0	0	0		
C. albicans	11	7	0	0	0	0		

ТАБЛИЦЯ 2. Зона затримки росту бактерій і грибів в залежності від концентрації Ад в порошках АЗОО + АН + НЧ срібла.⁶



Рис. 5. Ефект різних дослідних зразків з гемостатичною дією на крововтрату у відрізки часу 1–3 хв. (*a*) і 12–15 хв. (*б*) експерименту з печінковою кровотечею у щурів. * — p < 0.05, ** — p < 0.01 щодо контрольних значень.⁷

кровотечу, посилюючи один або кілька гемостатичних механізмів. Ці механізми включають концентрацію та пряму активацію чинників згортання через прокоаґулянти та/або взаємодію з еритроцитами та тромбоцитами [19].

Усі досліджувані нами новостворені матеріяли показали високу ефективність у зупинці печінкової кровотечі: маса втраченої за 15 хв. досліду крові зменшилася на 72,3%-76,6%. Потрібно було лише 3 хв. часу для індукції максимальної коаґуляції, що досягла 65,6-69,3%. На нашу думку, такий ефект може бути результатом високих водопоглинальних властивостей альгінату натрію, підсилених адсорбційними якостями кремнезему А-300. Останній має неґативний поверхневий заряд, що сприяє адсорбції з подальшою активацією білків плазми, які беруть участь у реакціях коаґуляції крові. Місцева швидка адсорбція рідких компонентів крові сприяє її згущенню та зменшенню кровотечі. Високу гемостатичну активність кремнезему ми спостерігали і в попередніх дослідженнях [20].

4. ВИСНОВКИ

Композит на основі альгінату натрію, нанорозмірного оксиду силіцію марки A300 та наночастинок срібла є ефективним гемостатиком з бактерицидною дією. Альгінат натрію проявляє відновлювальну та стабілізувальну дію на наночастинки, а кремнезем запобігає аґломерації НЧ срібла в одержаному композиті та має водопоглинальні властивості.

Кількість вивільнених йонів Арґентуму у зразках, в які вводили йони Ag і наночастинки срібла, незначно відрізняється, але впливає на наявність бактерицидних властивостей композита. Біоцидну активність проявляють зразки з вмістом Ag від 2,3% мас.

При контакті з кров'ю усі досліджувані зразки викликали максимальну коаґуляцію крові впродовж З-хвилинного відрізка часу. Це дослідження демонструє можливість включення декількох механізмів дії в гемостатичний аґент. Основні механізми, які були націлені, включали гідрофільні властивості альгінату натрію й АЗОО. Використання природніх полімерів, таких як альгінат натрію, представляє собою рентабельний підхід до виробництва біологічно сумісного гідроґелю, який може бути легко завантажений антимікробними наночастинками з лікувальними властивостями. Порівняно із синтетичними, натуральні полімери є більш дешевими й екологічно безпечними.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

- E. P. Bezuglaya, S. G. Belov, and V. G. Gun'ko, Theory and Practice of Local Treatment of Purulent Wounds (Ed. B. M. Datsenko) (Kyiv: Zdorov'ya: 1995) (in Russian).
- P. Zou, Nursing and Health Care, 102: 9 (2016); https://doi.org/10.33805/2573-3877.102
- S. G. Jin, A. M. Yousaf, K. S. Kim, D. W. Kim, D. S. Kim, J. K. Kim, C. S. Yong, Y. S. Youn, J. O. Kim, and H. G. Choi, *Int. J. Pharm.*, 501: 160 (2016); https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2016.01.044
- R. Pereira, A. Carvalho, D. C. Vaz, M. H. Gil, A. Mendes, and P. Bartolo, Int. J. Biol. Macromol., 52: 221 (2013); https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.09.031
- P. T. Sudheesh Kumar, S. Abhilash, K. Manzoor, S. V. Nair, H. Tamura, and R. Jayakumar, *Carbohydrate Polym.*, 8, No. 3: 761 (2010); https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.12.024
- 6. F. R. Diniz, R. C. A. P Maia, L. Rannier, L. N. Andrade, M. V. Chaud,

C. F. da Silva, C. B. Correa, R. L. C. de Albuquerque Junior, L. P. da Costa,
S. R. Shin, S. Hassan, E. Sanchez-Lopez, E. B. Souto, and P. Severino,
Nanomaterials, 10, No. 2: 390 (2020);
https://doi.org/10.3390/nano10020390

- E. P. Voronin, I. S. Chekman, A. V. Rudenko, L. V. Nosach, and L. M. Osinnya, *Integrative Anthropology*, 1, No. 29: 44 (2017) (in Ukrainian).
- 8. I. I. Geraschenko, *Surface*, 1, No. 16: 288 (2009) (in Russian).
- A. M. Eremenko, I. S. Petrik, N. P. Smirnova, A. V. Rudenko, and Y. S. Marikvas, Nanoscale Research Letters, 11: 28 (2016); https://doi.org/10.1186/s11671-016-1240-0
- Y. Shao, C. Wu, T. Wu, S. Chen, T. Ding, X. Ye, and Y. Hu, International Journal of Biological Macromolecules, 111: 1281 (2018); https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.01.012
- 11. A. Thakur and G. Reddy, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 225: 012170 (2017); https://doi.org/10.1088/1757-899X/225/1/012170
- M. Faried, K. Shameli, M. Miyake, Z. Zakaria, H. Hara, N. B. Ahmad Khayrudin, and M. Etemadi, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 11, No. 2: 547 (2016).
- F. R. Diniz, R. C. A. P. Maia, L. R. Andrade, L. N. Andrade, M. V. Chaud, C. F. da Silva, C. B. Correa, R. L. C. de Albuquerque Junior, L. P. da Costa, S. R. Shin, S. Hassan, E. Sanchez-Lopez, E. B. Souto, and P. Severino, *Nanomaterials*, 10: 390 (2020); https://doi.org/10.3390/nano10020390
- 14. S. Pandey and J. Ramontja, International Journal of Biological Macromolecules, 93: 712 (2016); https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.09.033
- Y. Long, L. Hu, X. Yan, X. Zhao, Q. Zhou, Yong Cai, and G. Jiang, Int. J. Nanomedicine, 12: 3193 (2017); https://doi.org/10.2147/IJN.S132327
- R. Glover, J. Miller, and J. Hutchison, ACS Nano, 5, No. 11: 8950 (2011); https://doi.org/10.1021/nn2031319
- I. S. Petrik, A. M. Eremenko, N. P. Smirnova, G. I. Korchak, and
 A. I. Mikhiyenkova, *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 5, No. 1: 74 (2014).
- I. S. Petrik, A. M. Eremenko, N. P. Smirnova, A. I. Marinin,
 V. V. Olishevsky, *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 6, No. 3: 364 (2015).
- A. M. Behrens, M. J. Sikorski, and P. Kofinas, J. Biomed. Mater Res. A, 102: 4182 (2014); https://doi.org/10.1002/jbm.a.35052
- A. A. Kravchenko, I. I. Gerashchenko, L. Ya. Shtanova, T. V. Krupska, N. V. Guzenko, O. V. Kravchenko, I. V. Komarov, P. I. Yanchuk, S. P. Veselskiy, O. V. Tsymbalyuk, T. V. Vovkun, and V. M. Baban, *Theoretical and Experimental Chemistry*, 56, No. 5: 352 (2020); https://doi.org/10.1007/s11237-020-09665-z

¹Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,

^{17,} General Naumov Str., UA-03164 Kyiv, Ukraine

²Institute of Urology, N.A.M.S. of Ukraine,

⁹a, Vynnychenko Str.,

UA-04053 Kuiv. Ukraine

³Taras Shevchenko National University of Kyiv,

^{60,} Volodymyrs'ka Str.,

A300 (3) and AH (4). ⁵ TABLE 1. The relative number of silver ions desorbed from the surface of hybrid powders into water.

⁶ TABLE 2. The inhibition zone of bacteria and fungi growth depending on the concentration of silver in powders A300 + AH + Ag NPs. ⁷ Fig. 5. The effect of experimental samples with haemostatic effect on blood loss in time

UA-01033 Kyiv, Ukraine

 $^{^{1}}$ Fig. 1. Diffusion reflection spectra (DRS) of A300 + AH powders with Ag NPs (a) and A300 + AH powders with Ag⁺ ions (6) at concentrations of 0.02% (1), 0.23% (2), 2.3% (3) and sodium alginate (4).

Fig. 2. The intensity of the band of the surface-plasmon resonance (SPR) spectrum of Ag NPs in the co-ordinates of the Kubelka-Munk function depending on the concentration of silver in the solution added to the suspension A300 + AH. 1—powders obtained by adding Ag NPs; 2—powders obtained by adding Ag^+ ions.

³ Fig. 3. a) Absorption spectra of Ag NPs in aqueous solution of AH after 3 h (1), 8 h (2) and 3 days (3) of preparation; σ) absorption spectra of Ag NPs in aqueous solution of AH in the range of concentrations from 0.008 to 8.5 mass.%.

⁴ Fig. 4. XRD of powders: A300 + AH + Ag ions (2.3%) (1), A300 + AH + Ag NPs (2.3%) (2),

segments of 1-3 min (a) and 12-15 min (6) in hepatic bleeding of rats. $p^* < 0.05$, $p^{**} < 0.01$ relative to control value.
PACS numbers: 78.20.Ci, 87.16.-b, 87.17.-d, 87.19.xn, 87.55.dk, 87.85.Lf, 87.85.Rs

Вплив наночастинок золота на кріоконсервовані мезенхімальні стовбурові клітини

Н. О. Волкова, М. С. Юхта, А. М. Гольцев

Інститут проблем кріобіології і кріомедицини НАН України, вул. Переяславська 23, 61016 Харків, Україна

Сумісне застосування наночастинок і стовбурових клітин може значно поліпшити результати терапії, і хоча потенціял цього є значним, все ще є багато проблем, які необхідно вирішити, перш ніж прийняти їх до клінічного застосування. В дослідженні проведено порівняльну оцінку морфофункціональних характеристик кріоконсервованих мезенхімальних стовбурових клітин (КрМСК) з жирової та хрящової тканин за умов взаємодії їх із наночастинками золота (AuNPs). КрМСК з досліджених джерел інкубували з AuNPs у скінченних концентраціях 4, 6, 10, 20 мкг/мл протягом 1 години, після чого оцінювали цілісність мембрани, стан процесів апоптозу/некрозу, морфологічні характеристики та проліферативну активність. Контролем були КрМСК без впливу AuNPs (0 мкг/мл). Встановлено, що AuNPs у концентраціях 4 та 6 мкг/мл не впливали на цілісність мембрани, проліферативну активність і процеси апоптозу/некрозу в КрМСК із жирової та хрящової тканин. AuNPs у концентрації 10 мкг/мл призводили до пониження показника цілісности мембрани, проліферативної активности, а також збільшення відсотка клітин у стані апоптозу в КрМСК з жирової тканини. При застосуванні AuNPs у концентрації 20 мкг/мл визначали пониження кількости клітин з цілісною мембраною, проліферативної активности їх та збільшення відсотка клітин у стані апоптозу/некрозу в КрМСК з жирової та хрящової тканин. Одержані результати можуть бути використані для обґрунтування та розробки методик застосування КрМСК у поєднанні з AuNPs у клінічній практиці для лікування уражень тканин опорно-рухового апарату.

A combined use of nanoparticles and stem cells can significantly improve the results of therapy, and although their potential is significant, there are still many problems, which are need to be solved before they can be accepted for clinical use. The study carried out a comparative assessment of the morphological and functional characteristics of cryopreserved mesenchymal stem cells (CrMSCs) from adipose and cartilaginous tissues in

249

the conditions of their interaction with gold nanoparticles (AuNPs). CrM-SCs cells from the studied sources were incubated with AuNPs at final concentrations of 4, 6, 10, 20 μ g/ml for 1 hour, after that the integrity of the membrane, the state of apoptosis/necrosis processes, morphological characteristics, and proliferative activity are assessed. The control is CrMSCs without the influence of AuNPs ($0 \mu g/ml$). As found, 4 and 6 $\mu g/ml$ AuNPs in CrMSCs of the adipose and cartilage tissues did not affect studied parameters. The cell viability is decreased in adipose-derived CrMSCs incubated with 10 and 20 µg/ml AuNPs and in cartilage-derived CrMSCs incubated with 20 µg/ml AuNPs. Using of 10 and 20 µg/ml AuNPs also results in an increase in the amount of Annexin V⁺/7AAD⁻ adipose-derived CrMSCs by 1.6 and 2.4 times, respectively, relative to a control. The percentage of Annexin $V^+/7AAD^+ + Annexin V^-/7AAD^+$ adipose-derived CrMSCs exceeds the corresponding control value by 1.3 times when incubated with 20 µg/ml AuNPs. An increase in the number of cartilage-derived CrMSCs in the state of early apoptosis and late apoptosis/necrosis is observed by 1.3 and 2 times, respectively, after incubation with 20 μ g/ml AuNPs. The results of light microscopy show that 10 and $20 \ \mu g/ml$ AuNPs lead to a decrease in proliferative activity and changes in the morphological characteristics (cytoskeletal dystrophy, cytoplasmic granulation, and nuclei vacuolization) of adipose-derived CrMSCs relative to a control. In cultures of cartilage-derived CrMSCs, a decrease in proliferative activity and morphological changes (cytoskeleton degenerative changes, detachment of cells) are observed only after incubation with 20 µg/ml AuNPs. The obtained results can be used to substantiate and develop methods of combined use of CrMSCs and AuNPs in clinical practice for the treatment of tissue damages of the musculoskeletal system.

Ключові слова: наночастинки золота, кріоконсервовані мезенхімальні стовбурові клітини, жирова тканина, хрящова тканина, проліферація, апоптоз, некроз.

Key words: gold nanoparticles, cryopreserved mesenchymal stem cells, adipose tissue, cartilage tissue, proliferation, apoptosis, necrosis.

(Отримано 4 березня 2021 р.)

1. ВСТУП

В галузі медицини золото використовується протягом тривалого часу. Завдяки унікальним фізичним і хемічним властивостям і загальноприйнятій методі синтези наночастинки золота (AuNPs) є дуже привабливими для використання в біомедичній продукції. Багато підходів у розвитку технологій наномедичного сектору розроблено на базі AuNPs. У ряді робіт показано, що наночастинки (HЧ) металів (золота, срібла, платини) можуть бути застосовані у якості редуцентів оксидативного стресу в тканинах [1, 2]. Тому застосування НЧ металів у якості компонентів клітинної терапії є перспективним напрямом створення новітніх наномедичних технологій.

Фізичні та хемічні властивості нанорозмірних матеріялів можуть змінюватися залежно від їхньої концентрації. Тим не менш, як і раніше, є серйозна нестача інформації про біологічну активність нанорозмірного золота в тканинах ссавців. Останні складаються з великої кількости спеціялізованих типів клітин, наприклад, епідермальні клітини шкіри, мезенхімальні стовбурові клітини (МСК) кісткового мозку, нейрональні клітини чи то клітини імунної системи тощо. Процес, який веде до появи різних типів клітин, — диференціяція. Під час цього процесу відбувається активізація одних генів і деактивація інших, що приводить до появи спеціялізованих структур і виробництва білків, специфічних для даного типу клітин. Проте, в організмі не всі клітини здатні до проліферації та диференціяції. Взагалі, тільки стовбурові клітини та клітини-попередники мають властивість до диференціяції в спеціялізовані типи клітин. Стовбурові клітини, одержані з тканин ембріонів або дорослих організмів, здатні відтворювати себе протягом обмеженого періоду часу. Таким чином, якщо вплив НЧ на стовбурові клітини призведе до непередбачених наслідків, то останні будуть зберігатися до тих пір, поки всі клітини, що виникли в процесі поділу первинних стовбурових клітин не припинять свого існування. Тому в даному дослідженні МСК жирової та хрящової тканин щурів були обрані в якості модельного об'єкта для вивчення впливу AuNPs на стовбурові клітини — потенційне джерело клітинної терапії. Як повідомлялося [3], AuNPs мають розмірозалежну цитотоксичність і тільки НЧ, менші ніж 15 нм, вважаються токсичними. Проте з'ясування наявности/відсутности цитотоксичних ефектів AuNPs залишається перспективним напрямом нанобіотехнологічних досліджень.

Відомо, що НЧ металів, таких як золото та срібло, при взаємодії з клітинами здатні впливати на їхню ферментативну активність, проявляти антиоксидантні й антимікробні властивості [4, 5]. Тому застосування НЧ у якості складової комбінованої терапії може значно поліпшити результати лікування, і хоча потенціял цього є значним, все ще є багато проблем, які необхідно вирішити, перш ніж прийняти їх до клінічного застосування.

Мета роботи — дослідження впливу наночастинок золота на морфофункціональний стан кріоконсервованих мезенхімальних стовбурових клітинах із жирової та хрящової тканин.

2. МАТЕРІЯЛИ ТА МЕТОДИ

В дослідженні використовували МСК із жирової та хрящової тканин нелінійних щурів (*n* = 10, маса — 150 ± 25 г). Усі маніпу-



Рис. 1. Схема експерименту. Примітка: AuNPs — наночастинки золота; МСК — мезенхімальні стовбурові клітини; КрМСК — кріоконсервовані мезенхімальні стовбурові клітини.¹

ляції з тваринами проводили згідно з міжнародними біоетичними нормами, законодавчими документами України, матеріялами IV Європейської конвенції з захисту хребетних тварин, які використовуються для експериментальних та інших наукових цілей [6], і протоколом комітету з біоетики Інституту проблем кріобіології і кріомедицини НАН України (№2014-02). Схему експерименту наведено на рис. 1.

Первинну суспензію клітин одержували з жирової та хрящової тканин шляхом ферментативної дезаґреґації. Для цього зразки тканин промивали розчином Хенкса (РАА, Австрія) з гентаміцином (150 мкг/мл) (Фармак, Україна) та інкубували у розчині колагенази ІІ типу (1,5 мг/мл) (ПанЕко, Росія) за температури у 37°С протягом 18 год. Клітини виділяли з біоптатів шляхом ресуспендування з наступним центрифуґуванням (1000g, 3 хв.). До осаду додавали середовище культивування та висівали на культуральний пластик. Густина посіву клітин становила 1·10⁴/см² культурального флакону.

Живильне середовище культивування в усіх випадках містило: середовище IMDM (РАА, Австрія), 10% ембріональної сироватки (ЕС) великої рогатої худоби (HyClone, США), канаміцин (150 мкг/мл) (Фармак, Україна) та амфотерицин Б (5 мкг/мл) (РАА, Австрія). Середовище культивування змінювали кожні 3 доби. У роботі були використані стандартні умови культивування за 37°С в атмосфері 5% CO₂ з використанням інкубатора (Biosan, Литва). По досягненні моношару культури клітин пасивували (0,25% розчин трипсину та розчин версену у співвідношенні 1:1).

Кріоконсервування культур МСК здійснювали на 2-му пасажі під захистом 10% ДМСО (ПанЕко, Росія) з додаванням 20% ЕС. Розчин кріопротектора готували на живильному середовищі. Суспензію ($1 \cdot 10^6$ клітин/мл) у середовищі кріоконсервування вміщували по 1 мл у кріопробірки Nunc (США). Швидкість охолодження складала 1°С/хв. до -70°С з подальшим зануренням у рідкий азот [7]. Відігрів здійснювали на водяній бані за температури у 40°С до появи рідкої фази. Видалення кріопротектора проводили шляхом додавання 1:9 розчину Хенкса з наступним центрифуґуванням (1000g, 5 хв.). Одержані клітини використовували у подальших дослідах.

В роботі було використано колоїдний розчин AuNPs (Sigma-Aldrich, США). Середній розмір AuNPs становив 15 нм. AuNPs були введені в кріоконсервовані МСК (КрМСК) методою пасивної дифузії (інкубація за 37°С протягом 1 години). AuNPs додавали до 1·10⁶ КрМСК у скінченних концентраціях 4, 6, 10, 20 мкг/мл. Контролем були КрМСК без впливу AuNPs (0 мкг/мл).

Після інкубації з AuNPs визначали життєздатність клітин за цілісністю їхньої мембрани експрес-тестом на виключення трипанового синього та стан процесів апоптозу/некрозу методою проточної цитофлюориметрії за допомогою барвників Annexin-V-FITC (Annexin V) (BD) та 7-Amino-Actinomycin D (7AAD) (BD). Міряння проводили на проточному цитофлюориметрі FACS Calibur ('BD Biosciences'). Результати аналізували за допомогою програми Win MDI v.2.8.

Для визначення проліферативної активности КрМСК після інкубації з AuNPs у досліджених концентраціях клітини висівали в культуральні 12-лункові планшети (РАА, Австрія). Застосовували ті ж самі умови культивування, що і для первинних культур МСК. Для проведення МТТ-тесту [7] на термінах культивування у 1, 5, 7, 10 діб з кожної лунки планшета відбирали по 1 мл середовища та вносили по 0,5 мл розчину МТТ (Fluka, Німеччина) в концентрації у 5 мг/мл. Через 3 год. інкубації (5% СО₂, 37°С) з кожної лунки повністю видаляли середовище та робили розчинення утвореного формазану за допомогою ДМСО (1 мл/лунку). Від осаду, що утворюється в результаті преципітації білків у ДМСО, звільнялися шляхом центрифуґування протягом 10 хв. із 1000g. Міряння оптичної густини розчину формазану в супернатанті проводили на біохемічному аналізаторі СНЕМ 7 («ERBA», Чеська Республіка) на довжині хвилі у 540 нм. В якості бланку використовували середовище без клітин.

Перевірка нормальности розподілу кількісних ознак проводилася з використанням спільного критерію перевірки на симетричність і нульовий коефіцієнт ексцесу. За нормального розподілу змінних достовірність відмінностей між групами оцінювали за допомогою Стьюдентового *t*-критерію. Статистичні параметри, що наводяться далі у вигляді $M \pm m$, мають такі позначення: M середнє, m — стандартна помилка середнього, n — обсяг аналізованої групи, p — рівень значущости (критичне значення рівня значущости бралося рівним 0,05). Аналізу даних проводили з використанням пакетів програм «Microsoft Excel» і «Statistica 8». Всі експерименти проводили в чотирьох паралелях та у триразовому повторі.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Відомо, що за температури у 37°С AuNPs потрапляють у клітину пасивно разом з іншими речовинами шляхом ендоцитозу — процесу втягування ділянки плазматичної мембрани з наступним формуванням всередині клітини везикул з позаклітинним вмістом [8]. В наших попередніх дослідженнях було встановлено, що AuNPs за умов додавання до середовища культивування зосереджуються на мембранах МСК кісткового мозку та за високих концентрацій (від 9 мкг/мл) адсорбуються на мембрані ядра [9, 10]. Для одержання порівняльної картини дії НЧ на різні типи культивованих клітин досліджували зміни стану КрМСК з жирової та хрящової тканин у присутності AuNPs.



Рис. 2. Вплив AuNPs на цілісність мембрани КрМСК з жирової та хрящової тканин. Примітки: AuNPs — наночастинки золота; КрМСК — кріоконсервовані мезенхімальні стовбурові клітини; * — відмінності достовірні у порівнянні з відповідним контролем, p < 0.05.²

Першим етапом роботи було проведення досліджень впливу AuNPs на цілісність мембрани КрМСК з жирової та хрящової тканин після 1 год. інкубації. Одержані результати представлено на рис. 2.

В контрольній групі КрМСК з жирової тканини $69,2\pm5,8\%$ клітин мали цілісну мембрану за тестом на виключення трипанового синього. Інкубація протягом 1 год. з AuNPs у концентраціях 4 та 6 мкг/мл не впливала на цілісність мембрани КрМСК жирової тканини. Застосування концентрацій НЧ 10 і 20 мкг/мл призводило до пониження показника життєздатности в 1,2 та 1,5 рази відповідно щодо контролю.

В контрольній групі КрМСК з хрящової тканини $78,2\pm5,8\%$ клітин мали цілісну мембрану. Використання AuNPs у концентраціях 4, 6 і 10 мкг/мл не приводило до достовірних змін у дослідженому показнику. Проте після інкубації з AuNPs у концентрації 20 мкг/мл кількість клітин з цілісною мембраною була пониженою в 1,3 рази щодо контрольних зразків.

Наші результати показали, що життєздатність клітин обернено пропорційна концентрації AuNPs. Ці результати узгоджуються з роботою [3], в якій показано пониження життєздатности клітин після впливу AuNPs розміром у 200 та 500 нм. Паралельно з цим не повідомлялося, що AuNPs змінюють клітинні функції після двох тижнів інкубації [11], в той час як життєздатність МСК понижується.

Одночасне фарбування Annexin V і 7ААД уможливлює виявити як некротичні клітини, так і клітини, які вступили на шлях апоптозу. На ранній стадії апоптозу цілісність клітинної мембрани зберігається, проте відбувається перебудова її фосфоліпідних компонентів, і на поверхні клітини з'являється фосфатидилсерин. Annexin V — білок, який має високу спорідненість до фосфатидилсерину і зв'язується з клітинами, що експресують його тільки на зовнішній поверхні мембрани.

Для вирішення питання активізації процесів апоптозу/некрозу в КрМСК жирової та хрящової тканин як реакції на взаємодію з AuNPs вже в перші часи суспензію клітин інкубували з AuNPs протягом 1 години. Аналіза одержаних результатів показала, що застосування AuNPs у концентраціях 4 та 6 мкг/мл не приводило до активізації процесів апоптозу та некрозу в КрМСК жирової тканини (табл. 1). Використання AuNPs в концентраціях 10 і 20 мкг/мл приводило до збільшення кількости Annexin V⁺/7AAD⁻клітин, тобто тих, що знаходяться на ранній стадії апоптозу, в 1,6 і 2,4 рази відповідно щодо контролю. Відсоток Annexin V⁺/7AAD⁺ + Annexin V⁻/7AAD⁺-клітин (пізні стадії апоптозу, некроз) за інкубації з AuNPs у концентрації 20 мкг/мл достовірно перевищував відповідний показник у контрольних зразках в 1,3

ТАБЛИЦЯ 1. Цитофлюориметрична аналіза КрМСК жирової тканини після інкубації з AuNPs протягом 1 години; фарбування Annexin V і 7AAD.³

Зразок/регіон	Annexin V ⁻ /7AAD ⁻	$\begin{array}{c} \text{Annexin} \\ \text{V}^{\text{+}} / 7 \text{AAD}^{\text{-}} \end{array}$	$\begin{array}{l} {\rm Annexin} \ {\rm V}^{\scriptscriptstyle +}/7{\rm AAD}^{\scriptscriptstyle +} + \\ {\rm +} \ {\rm Annexin} \ {\rm V}^{\scriptscriptstyle -}/7{\rm AAD}^{\scriptscriptstyle +} \end{array}$
Контроль	$71,\!35\pm2,\!71$	$\textbf{5,29} \pm \textbf{1,15}$	$\textbf{23,36} \pm \textbf{1,22}$
AuNPs_4 мкг/мл	$\textbf{72,06} \pm \textbf{2,81}$	$\textbf{5,01} \pm \textbf{1,04}$	$\textbf{22,93} \pm \textbf{1,41}$
AuNPs_6 мкг/мл	$\textbf{71,93} \pm \textbf{1,93}$	$\textbf{5,33} \pm \textbf{0,92}$	$\textbf{22,74} \pm \textbf{1,54}$
AuNPs_10 мкг/мл	$\boldsymbol{65,34\pm6,73}^{*}$	$\boldsymbol{8,}25 \pm \boldsymbol{1,}21^{*}$	$\textbf{26,41} \pm \textbf{1,35}$
AuNPs_20 мкг/мл	$\textbf{58,35} \pm \textbf{6,73}^{*}$	$\textbf{12,}\textbf{14} \pm \textbf{1,}\textbf{05}^{*}$	${\bf 29,51} \pm {\bf 1,27^*}$

 $\varPi pumimku:$ * — вірогідність ріжниці у порівнянні з контролем, p < 0.05; AuNPs — наночастинки золота.

ТАБЛИЦЯ 2. Цитофлюориметрична аналіза КрМСК хрящової тканини після інкубації з AuNPs протягом 1 години; фарбування Annexin V і 7AAD.⁴

Зразок/реґіон	Annexin $V^-/7AAD^-$	Annexin $V^+/7AAD^-$	Annexin $V^+/7AAD^+ +$ + Annexin $V^-/7AAD^+$
Контроль	$73,88 \pm 1,45$	$5,80\pm0,65$	$20,32\pm1,52$
AuNPs_4 мкг/мл	$\textbf{73,}\textbf{48} \pm \textbf{0,}\textbf{98}$	$\textbf{5,91} \pm \textbf{0,71}$	$\textbf{20,61} \pm \textbf{1,18}$
AuNPs_6 мкг/мл	$\textbf{72,62} \pm \textbf{1,04}$	$\textbf{5,84} \pm \textbf{0,75}$	$\textbf{21,} \textbf{54} \pm \textbf{0,} \textbf{82}$
AuNPs_10 мкг/мл	$\textbf{70,05} \pm \textbf{1,12}$	$7,\!12\pm0,\!65$	$\textbf{22,83} \pm \textbf{0,75}$
AuNPs_20 мкг/мл	$\boldsymbol{62,03\pm0,73^{*}}$	$\textbf{10,84} \pm \textbf{0,47}^{*}$	$\boldsymbol{27,}13 \pm \boldsymbol{0,}85^{*}$

Примітки: * — вірогідність ріжниці у порівнянні з контролем, p < 0.05; AuNPs — наночастинки золота.

рази.

Дослідження стану процесів апоптозу/некрозу в КрМСК хрящової тканини за взаємодії з AuNPs (табл. 2) показали, що активізація їх не відбувається за застосування концентрацій у 4, 6 і 10 мкг/мл. У зразках з додаванням AuNPs (20 мкг/мл) спостерігали збільшення кількости клітин у стані раннього апоптозу (Annexin V⁺/7AAD⁻) та пізнього апоптозу/некрозу (Annexin V⁺/7AAD⁺ + Annexin V⁻/7AAD⁺) у 1,3 та 2 рази відповідно щодо контролю.

Таким чином, дані стосовно розподілу клітин після фарбування 7ААD й Annexin V свідчать про відсутність розвитку процесів апоптозу/некрозу в КрМСК з обох досліджених джерел лише після інкубації з AuNPs у концентраціях 4 та 6 мкг/мл.

Наступним етапом роботи було проведення порівняльної оцінки впливу AuNPs на проліферативну активність КрМСК жирової тканини за допомогою МТТ-тесту. Одержані результати наведено



Рис. 3. Вплив AuNPs на проліферативну активність КрМСК жирової тканини. Примітки: * — вірогідність ріжниці у порівнянні з контролем, p < 0.05; AuNPs — наночастинки золота.⁵

на рис. 3. Встановлено, що застосування AuNPs у концентрації 10 і 20 мкг/мл приводило до вірогідного пониження приросту популяції КрМСК жирової тканини, починаючи з 3-ї доби культивування, відповідно в 1,6 і 1,8 разу, на 7-му добу — в 1,5 і 1,8 разу та на 10-ту добу — в 1,3 та 1,5 разу стосовно контролю. Додавання AuNPs у концентраціях 4 та 6 мкг/мл не викликало вірогідних змін у дослідженому показнику протягом всього строку спостереження. Результати світлової мікроскопії показали, що застосування AuNPs у концентраціях 10 і 20 мкг/мл призводило до змін у морфологічних характеристиках КрМСК з жирової тканини щодо контрольних зразків, а саме, з'являлися ознаки дистрофії цитоскелету, зернистість цитоплазми та вакуолізація ядер.

Проліферативну активність КрМСК хрящової тканини після взаємодії з AuNPs теж вимірювали за допомогою МТТ-тесту (рис. 4). Додавання AuNPs у концентрації 20 мкг/мл в культурі КрМСК хрящової тканини викликало пониження проліферативної активности на 3-ю добу культивування в 1,5 разу, на 7-му добу — в 1,7 разу, а на 10-ту добу — в 1,6 разу щодо контролю. Досліджений показник у КрМСК з хрящової тканини після взаємодії з AuNPs (4, 6 і 10 мкг/мл) не відрізнявся від контролю впродовж експерименту. Також слід зазначити, що використання AuNPs у концентрації 20 мкг/мл приводило до відкріплення клітин від підложжя, переважно клітин полігональної форми, в



Рис. 4. Вплив AuNPs на проліферативну активність КрМСК хрящової тканини. Примітки: * — вірогідність ріжниці у порівнянні з контролем, p < 0.05; AuNPs — наночастинки золота.⁶

яких спостерігали деґенеративні зміни в цитоскелеті.

На сьогодні дослідження властивостей наноматеріялів і наночастинок, що стрімко розвиваються, ставлять завдання вивчити їхній вплив на живі системи, як на рівні всього організму, так і на окремі клітини та клітинні структури. Але виявлення клітинних ефектів є особливо важливим внаслідок нанорозмірности діючих аґентів, які безпосередньо впливають на клітинні структури. В представленій роботі нами було проведено порівняльну оцінку морфофункціональних характеристик кріоконсервованих МСК з жирової та хрящової тканин за умов їхньої взаємодії з AuNPs. Аналіза одержаних результатів показала, що AuNPs у концентрації 4 та 6 мкг/мл не впливають на життєздатність, морфологічні характеристики, проліферативну активність і процеси апоптозу/некрозу в КрМСК з жирової та хрящової тканин. У дослідженні впливу AuNPs у концентрації 10 мкг/мл на КрМСК жирової тканини показано пониження проліферативної активности та збільшення відсотка клітин у стані апоптозу. Із застосуванням AuNPs у концентрації 20 мкг/мл у КрМСК з обох досліджених джерел визначали пониження кількости клітин з цілісною мембраною та їхньої проліферативної активности, морфологічні зміни, а також активізацію процесів апоптозу/некрозу.

Одержані дані узгоджуються з раніше проведеними нами дослідженнями, в яких було показано, що AuNPs є безпечними для МСК кісткового мозку у концентрації 1,5–6 мкг/мл, тоді як збільшення останньої до 9 мкг/мл має токсичну дію та проявляється у активізації апоптозу, зменшенні проліферативної активности, колонієутворювального потенціялу, синтези колагену І типу та здатности до спрямованої диференціяції [9]. Порівнюючи одержані дані, можна стверджувати, що МСК кісткового мозку та жирової тканини проявляють подібну чутливість до AuNPs, тоді як клітини із хрящової тканини мають більшу резистентність і не виявляють ознак цитотоксичного впливу під час культивування у присутності AuNPs у концентрації 10 мкг/мл. Така властивість МСК хрящової тканини напевно пов'язана з пристосуванням метаболізму цих клітин до особливостей існування в умовах їхньої природньої ніші (аваскулярність, алімфотичність, відносно низька напруга кисню, постійні механічні навантаження).

В роботі [12] показано, що проліферативна активність, синтеза колагену II типу та глікозаміногліканів КрМСК з хрящової тканини не зазнавали змін під впливом чинника росту фібробластів та трансформувального ростового фактора β , проте характеризувалися порівняно більшою активністю синтетичних процесів відносно КрМСК з кісткового мозку та жирової тканини. В процесі тривалого культивування МСК в залежності від джерела також по-різному можуть зберігати здатність до диференціяції та проліферації [13]. Виходячи з вищенаведеного, зрозуміло, що подібна тенденція розповсюджується і на резистентність МСК з різних джерел до цитотоксичного впливу AuNPs, що обов'язково потрібно враховувати при роботі з цими об'єктами.

Розвиток нанобіотехнологій ґрунтується на дослідженні взаємодії наночастинок з біологічними системами, біобезпеці використання наноструктурних інертних матеріялів, що може знайти застосування у розробці та створенні новітніх біосенсорних систем. Одержані результати відносяться до галузі прикладних нанобіотехнологій, які поширюються на клінічну медицину, насамперед, створення спрямованої доставки ліків до клітин-мішеней або органів.

4. ВИСНОВКИ

Використання AuNPs у концентраціях 4 та 6 мкг/мл не впливає на цілісність мембрани, проліферативний потенціял, морфологічні характеристики та стан процесів апоптозу/некрозу в КрМСК з жирової та хрящової тканин.

Застосування AuNPs у концентрації 10 мкг/мл призводить до пониження проліферативної активності, появи ознак дистрофії цитоскелету, зернистости цитоплазми та вакуолізації ядер, а також сприяє збільшенню відсотка клітин у стані апоптозу/некрозу у випадку КрМСК жирової тканини. Використання AuNPs у концентрації 20 мкг/мл викликає пониження кількости клітин з цілісною мембраною, проліферативного потенціялу, збільшує відсоток клітин у стані апоптозу та некрозу в КрМСК з жирової та хрящової тканин.

За сукупністю проведених тестів встановлено, що культури КрМСК з хрящової тканини мають більшу резистентність до впливу AuNPs, аніж КрМСК жирової тканини.

Одержані результати можуть бути використані для обґрунтування та розробки методик застосування КрМСК у поєднанні з AuNPs у клінічній практиці для лікування уражень тканин опорно-рухового апарату.

Роботу проведено в рамках цільової програми наукових досліджень НАН України «Геномні, молекулярні та клітинні основи розвитку інноваційних біотехнологій» (договір № 2.2.6.132/20).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

- A. P. Muller, G. K. Ferreira, A. J. Pires, G. B. Silveira, D. L. Souza, J. A. Brandolfi, C. T. de Souza, M. M. S. Paula, and P. C. L. Silveira, *Mater. Sci. Eng. C: Mater. Biol. Appl.*, 77: 476 (2017); https://doi.org/10.1039/B806051G
- D. Di Bella, J. P. S. Ferreira, R. N. O. Silva, C. Echem, A. Milan,
 E. H. Akamine, M. H. Carvalho, and S. F. Rodrigues, J. Nanobiotechnol., 19: 52 (2021); https://doi.org/10.1186/s12951-021-00796-6
- S. J. Soenen, B. Manshian, J. M. Montenegro, F. Amin, B. Meermann, T. Thiron, M. Cornelissen, F. Vanhaecke, S. Doak, W. J. Parak, S. De Smedt, and K. Braeckmans, ACS Nano, 6, No. 7: 5767 (2012); https://doi.org/10.1021/nn301714n
- 4. A. Shrestha and A. Kishen, *J. Endod.*, **42**, No. 10: 1417 (2016); https://doi.org/10.1016/j.joen
- M. M. Mihai, M. B. Dima, B. Dima and A. M. Holban, *Materials (Basel)*, 12, No. 13: 2176 (2019); https://doi.org/10.3390/ma12132176
- N. Volkova, M. Yukhta, and A. Goltsev, Cell and Organ Transplantology, 5, No. 2: 170 (2017); https://doi.org/10.22494/COT.V512.75
- T. Mossman, J. Immunol. Methods, 65, Nos. 1-2: 55 (1983); https://doi.org/10.1016/0022-1759(83)90303-4
- 8. N. Khlebtsov and L. Dykman, Chem. Soc. Rev., 40, No. 3: 1647 (2011). https://doi.org/10.1039/c0cs00018c
- N. Volkova, O. Pavlovich, O. Fesenko, O. Budnyk, S. Kovalchuk, and A. Goltsev, J. Nanomater., 2017: 6934757 (2017); https://doi.org/10.1155/2017/6934757
- 10. A. M. Alkilany and C. J. Murphy, J. Nanopart. Res., 12, No. 7: 2313 (2010); https://doi.org/10.1007/s11051-010-9911-8
- L. M. Ricles, S. Y. Nam, K. Sokolov, S. Y. Emelianov, and L. J. Suggs, *Int. J. Nanomedicine*, 6: 407 (2011); https://doi.org/10.2147/IJN.S16354
- 12. N. Volkova, M. Yukhta, and A. Goltsev, *Fiziol. Zh.*, **65**, No. 2: 12 (2019) (in Ukrainian); https://doi.org/10.15407/fz65.02.012

13. U. Kozlowska, A. Krawczenko, K. Futoma, T. Jurek, M. Rorat, D. Patrzalek, and A. Klimczak, World J. Stem Cells, 11, No. 6: 347 (2019); https://doi.org/10.4252/wjsc.v11.i6.347

Institute of Cryobiology and Cryomedicine, N.A.S. of Ukraine, 23, Pereyaslavska Str., UA-61016 Kharkiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Experimental scheme. Note: AuNPs-gold nanoparticles; MCK-mesenchymal stem cells; KpMCK-cryopreserved mesenchymal stem cells.

² Fig. 2. Influence of AuNPs on the membrane integrity of the CrMSCs of adipose and cartilage tissues. Notes: AuNPs-gold nanoparticles; KpMCK-cryopreserved mesenchymal stem cells; *—differences are significant in comparison with the corresponding control, p < 0.05. ³ **TABLE 1.** Cytofluorimetric analysis of CrMSCs of adipose tissue after incubation with AuNPs for 1 hour, staining of Annexin V and 7AAD. ⁴ **TABLE 2.** Cytofluorimetric analysis of CrMSCs of cartilage tissue after incubation with

AuNPs for 1 hour, staining of Annexin V and 7AAD. ⁵ Fig. 3. The effect of AuNPs on the proliferative activity of CrMSCs of adipose tissue.

Notes: *-differences are significant in comparison with control, p < 0.05; AuNPs-gold nanoparticles. ⁶ Fig. 4. The effect of AuNPs on the proliferative activity of CrMSCs of cartilage tissue. Notes:

*-differences are significant in comparison with control, p < 0.05; AuNPs-gold nanoparticles.

PACS numbers: 81.16.Fg, 82.45.Mp, 82.70.Uv, 87.15.R-, 87.16.Tb, 87.16.Uv, 87.19.Ff

Халконовмісні калікс[4]арени як перспективні ефектори функціональної активности мітохондрій гладенького м'язу

Ю. В. Данилович¹, Г. В. Данилович¹, М. Д. Святненко¹, О. А. Єсипенко², В. І. Кальченко², С. О. Костерін¹

¹Інститут біохімії ім. О. В. Палладіна НАН України, вул. Леонтовича, 9, 01030 Київ, Україна ²Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, 02660 Київ, Україна

Досліджено вплив калікс[4]аренів, поліфенольних макроциклічних сполук, які містять від одного до чотирьох халконових угруповань на нижньому вінцю калікс[4]аренової чаші, на біоенергетичні, транспортні та метаболічні процеси в мітохондріях гладенького м'яза. Дослідження проведено на ізольованих мітохондріях міометрія щурів із застосуванням флюоресцентної спектроскопії. Встановлено, що халконові калікс[4]арени гальмують окиснення NADH та FADH₂ в електроннотранспортному ланцюзі та істотно посилюють ґенерацію активних форм Оксиґену в мітохондріях. Вони гальмують транспорт Ca²⁺ (енергозалежну акумуляцію та H⁺-Ca²⁺-обмінник) у внутрішній мітохондрійній мембрані та пригнічують синтезу оксиду Нітроґену. Досліджувані ефекти залежать від кількости халконових замісників, а також від заряду та полярности функціональних груп у замісниках та калікс[4]ареновій чаші. Зроблено висновок про перспективність застосування халконових калікс[4]аренів як інструментів у дослідженнях біохемічних процесів, що асоційовані з субклітинними мембранними структурами.

The influence of calix[4]arenes, *i.e.*, polyphenolic macrocyclic compounds containing from one to four chalcone groups on the lower crown of the calix[4]arena bowl, on bioenergetic, transport, and metabolic processes in smooth muscle mitochondria is studied. The study is performed on isolated mitochondria of rat myometrium using fluorescence spectroscopy. As found, chalcone calix[4]arenes inhibit the oxidation of NADH and FADH₂ in the electron-transport chain and significantly enhance the generation of reactive oxygen species in mitochondria. They inhibit the transport of Ca²⁺ (energy-dependent accumulation and H⁺-Ca²⁺-exchanger) in the inner

263

264 Ю. В. ДАНИЛОВИЧ, Г. В. ДАНИЛОВИЧ, М. Д. СВЯТНЕНКО та ін.

mitochondrial membrane and inhibit the synthesis of nitric oxide. The studied effects depend on the number of chalcone substituents as well as on the charge and polarity of functional groups in the substituents and calix[4]arena bowl. The conclusion about the prospects of using chalcone calix[4]arenes as tools in the study of biochemical processes associated with subcellular membrane structures is made.

Ключові слова: калікс[4]арени, мітохондрії, транспорт Кальцію, активні форми Оксиґену і Нітроґену, біоенергетика, гладенький м'яз.

Key words: calix[4]arenes, mitochondria, transport of calcium, reactive oxygen and nitrogen species, bioenergetics, smooth muscle.

(Отримано 10 березня 2021 р.; після доопрацювання — 14 лютого 2022 р.)

1. ВСТУП

Калікс[4]арени — поліфенольні макроциклічні сполуки. Вони є малотоксичними, а окремі представники доволі специфічні щодо модуляції йон-транспортувальних систем субклітинних структур [1]. Як доволі гідрофобні сполуки, калікс[4]арени здатні проникати в клітини та взаємодіяти з мітохондріями, що було доведено нами експериментально [2]. Введення на нижній вінець калікс[4]аренів біологічно активних (біорелевантних) халконових угруповань може зумовлювати ефективну взаємодію з мембранними структурами та можливість впливу на мембраноасоційовані транспортні, енергетичні та метаболічні процеси.

Створення та підтримання трансмембранного електричного потенціялу на внутрішній мембрані мітохондрій внаслідок окиснення органічних субстратів і роботи електронно-транспортного ланцюга є однією з ключових ланок функціонування органел як Са²⁺-акумулювальної системи. Йони Са є одними з важливих реґуляторів біоенергетики та метаболічної активности мітохондрій [3-6]. Пошук ефекторів, що здатні впливати на функціонування електронно-транспортного ланцюга внутрішньої мітохондрійної мембрани й активність Ca²⁺-транспортувальних систем в ній, є нагальним питанням біохемічної мембранології. Раніше показано, що халконовмісні калікс[4]арени змінюють поляризацію мітохондрійної мембрани, і за їхньої присутности зростає рівень йонізованого Са в матриксі органел [7]. Одним з підходів щодо визначення ефективности функціонування електроннотранспортного ланцюга є аналіза змін флюоресценції аденінових нуклеотидів (NADH/FAD), які відображають їхній редокс-стан, і DCF-флюоресценції мітохондрій, що віддзеркалює утворення активних форм Оксиґену [8–10].

Мітохондрії є важливим джерелом оксиду Нітроґену (NO) й

ефективною мішенню його дії. За різних умов NO синтезується мітохондріями в NO-синтазній реакції (мітохондрійна NOсинтаза, яка активна за нормоксії) або нітрит-редуктазній (відновлення нітрит-аніонів гем-вмісними протеїнами в дезоксіформі за гіпоксичних умов) [11–13]. Оксид Нітроґену реґулює такі фундаментальні мітохондрійні процеси як синтеза АТР, транспорт йонів Са, функціонування пори перехідної провідности, інтенсивність перебігу Кребсового циклу, мітохондрійний біогенез тощо. Передбачається існування доволі складної системи прямих і зворотніх, неґативних і позитивних зв'язків між компонентами електронно-транспортного ланцюга, Ca²⁺-транспортувальними протеїнами та NO-синтазою в мітохондріях. Існує точка зору, що ці структури є вирішальними в реґуляції функціональної активности мітохондрій [11, 14-15]. У зв'язку з цим пошук ефективних модуляторів зазначених процесів серед вибраних калікс[4]аренів є актуальною задачею.

Метою представленої роботи було дослідити вплив халконовмісних калікс[4]аренів на електронно-транспортний ланцюг, ґенерацію активних форм Нітроґену (NO) й Оксиґену та транспорт Ca²⁺ у мітохондріях гладенького м'язу, проаналізувати залежність можливих ефектів від хемічної структури макроциклів.

2. МЕТОДИ ТА МАТЕРІЯЛИ

У дослідах використовувалися статевозрілі невагітні нелінійні щури віком у 2 місяці; середня маса тіла — 200 г, маса матки — 350-600 мг. Тварин вводили в стан наркозу шляхом витримування у камері, збагаченій парами хлороформу, після чого декапітували. Усі маніпуляції з тваринами було проведено відповідно до Закону України №3447 IV «Про захист тварин від жорстокого поводження» та Європейської конвенції про захист хребетних тварин, які використовуються для дослідних і наукових цілей (Страсбург, 1986).

Препарат ізольованих мітохондрій одержували із міометрія щурів за допомогою стандартного підходу із застосуванням диференційного центрифуґування [16]. Вміст протеїну у фракції визначали за загальноприйнятою методою Bradford M.M.

Реєстрацію відносних значень рівня власної флюоресценції NADH і FAD у матриксі ізольованих мітохондрій міометрія здійснювали на спектрофлюориметрі Quanta Master 40 PTI (Канада) із програмним забезпеченням FelixGX 4.1.0.3096. Дослідження проводили в середовищі наступного складу, мМ: 20 HEPES (pH 7,4; 37°C), 2 K⁺-фосфатного буферу (pH 7,4; 37°C), 120 KCl, 5 пірувату Натрію, 5 сукцинату Натрію; аліквота (100 мкл) мітохондрійної фракції містила 100 мкг білку. Флюоресцентний сиґнал від NADH реєстрували при $\lambda_{36} = 350$ нм, $\lambda_{\phi\pi} = 450$ нм, від FAD — $\lambda_{36} = 450$ нм, $\lambda_{\phi\pi} = 533$ нм.

Навантаження мітохондрій чутливим до активних форм Оксиґену флюоресцентним зондом DCF-DA у концентрації 25 мкМ проводили у середовищі, яке містило: 10 мМ НЕРЕЅ (pH 7,4; 25°C), 250 мМ цукрози, 0,1% бичачого сироваткового альбуміну, 0,02% Pluronic F-127, протягом 30 хв. за температури у 25°C. Утворення активних форм Оксиґену (зміни DCF-флюоресценції) в ізольованих мітохондріях вивчали із використанням методи протокової цитофлюориметрії на протоковому цитометрі COULTER EPICS XLTM (Beckman Coulter, CIIIA), що обладнаний арґоновим лазером ($\lambda_{36} = 488$ нм, $\lambda_{\phi\pi} = 515$ нм (Fl1-канал)) із програмним забезпеченням SYSTEM IITM Software (Beckman Coulter, CIIIA). Середовище інкубації мало склад, мМ: 20 НЕРЕЅ (pH 7,4; 25°C), 2 K⁺-фосфатного буферу (pH 7,4; 25°C), 25 KCl, 25 NaCl. Вміст протеїну в мітохондрійній фракції складав 15–20 мкг. Реакцію ініціювали внесенням аліквоти 20 мкл 5 мМ піруват + 5 мМ сукцинат.

Навантаження мітохондрій Ca²⁺-чутливим флюоресцентним зондом Fluo-4 AM у концентрації 2 мкМ проводили у середовищі, яке містило 10 мМ HEPES (pH 7,4; 37°C), 250 мМ сахарози, 0,1% бичачого сироваткового альбуміну, 0,02% Pluronic F-127, протягом 30 хв. за 37°C. Дослідження змін вмісту йонізованого Са в матриксі ізольованих мітохондрій здійснювали на спектрофлюориметрі Quanta Master 40 PTI. Процес акумуляції Ca²⁺ відбувався у середовищі складу, мМ: 20 НЕРЕS (pH 7,4; 37°C), 250 цукрози, 2 K⁺-фосфатного буферу (pH 7,4; 37°C), 3 MgCl₂, 3 ATP, 5 сукцинату Натрію; концентрація Ca²⁺ становила 80 мкМ.

У випадку дослідження ΔpH -індукованого вивільнення йонів Са з мітохондрій попередню енергозалежну акумуляцію Са²⁺ проводили протягом 5 хв., після чого аліквоту суспензії (100 мкл) розводили в середовищі вивільнення Са²⁺ (2 мл) наступного складу, мМ: 20 HEPES (pH 6,5–7,5; 37°С), 2 К⁺-фосфатного буферу (pH 6,5–7,5; 37°С), 250 цукрози, 5 сукцинату Натрію, 5 мкМ циклоспорину А.

Навантаження мітохондрій зондом ВСЕСГ-АМ у концентрації 5 мкМ проводили у середовищі, яке містило: 10 мМ НЕРЕЅ (pH 7,4), 250 мМ цукрози, 0,1% бичачого сироваткового альбуміну та 0,02% Pluronic F-127, протягом 20 хв. за температури у 25°С. Зонд, який не акумулювався в матриксі, відмивали від мітохондрій шляхом переосадження із 12000g протягом 15 хв. Ресуспендували та зберігали мітохондрії у вищеописаному середовищі. Реєстрацію флюоресценції ВСЕСГ-АМ ($\lambda_{36} = 510$ нм, $\lambda_{\phi\pi} = 535$ нм) та Fluo-4 AM ($\lambda_{36} = 490$ нм, $\lambda_{\phi\pi} = 520$ нм) у мітохондріях здійснювали на спектрофлюориметрі Quanta Master 40 PTI.

Навантаження мітохондрій NO-чутливим флюоресцентним зондом DAF-FM-DA у концентрації 5 мкМ проводили в середовищі, яке містило: 10 мМ НЕРЕЗ (pH 7,4; 25°C), 250 мМ цукрози, 0,1% бичачого сироваткового альбуміну, 0,02% Pluronic F-127, протягом 30 хв. за температури у 25°C. Склад середовища під час визначення NO-синтазної активности, мМ: 20 НЕРЕЗ (pH 7,4; 25°C), 2 K⁺-фосфатного буферу (pH 7,4; 25°C), 125 KCl, 25 NaCl, 5 пірувату, 5 сукцинату, 0,05 *L*-аргініну, 0,1 Ca²⁺, 0,01 NADPH, 0,01 тетрагідробіоптерину. Вміст протеїну в мітохондрійній фракції складав 15–20 мкг. Реакцію ініціювали внесенням аліквоти 20 мкл *L*-аргініну з Ca²⁺. Час інкубації — 30 хв. Міряння проводили із застосуванням протокового цитометра COULTER EPICS XLTM ($\lambda_{a6} = 488$ нм, $\lambda_{da7} = 515$ нм (канал Fl1)).

Початкову швидкість енергозалежної акумуляції Ca^{2+} (V_0) і характеристичний час напівмаксимальної акумуляції катіона ($\tau_{1/2}$) розраховували за формулами:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}, \qquad (1)$$

$$V_0 = k \left(\frac{F_{\text{max}} - F_0}{F_0} \right), \qquad (2)$$

де k, с⁻¹ — константа швидкости входу Са²⁺, яку знаходимо з лінійної залежности зміни флюоресценції Fluo-4 від часу в координатах $\ln((F_{max} - F_0)/(F_{max} - F))$, де F_0 — початкова флюоресценція, F — флюоресценція за відповідні проміжки часу, F_{max} — стаціонарний рівень флюоресценції, який досягається з часом як наслідок входу певної кількости йонів Са в матрикс. Дана метода розрахунку ґрунтується на уявленні, що збільшення флюоресценції Са²⁺-чутливого зонду Fluo-4, яким було навантажено мітохондрії, адекватно відображає зміни концентрації йонізованого Са в матриксі.

Здійснювали статистичну обробку результатів за стандартною методою, прийнятою для аналізи результатів біохемічних досліджень з використанням Стьюдентового *t*-критерію [17].

Синтезу халконовмісних калікс[4]аренів було здійснено у відділі хімії фосфоранів Інституту органічної хімії НАН України. В дослідженнях було використано наступні сполуки:

С-138 (5,11,17,23-Тетра-*трет*-бутил-25,27-дигідрокси-26метокси-28-[(4'-

бензиліденацетофеноніл)амінокарбонілметокси]калікс[4]арен;

C-1012 (5,11,17,23-Тетра-*трет*-бутил-25,26-дипропокси-27,28біс[(4'-

бензиліденацетофеноніл)амінокарбонілметокси]калікс[4]арен);

C-1021 (5,11,17,23-Тетра-*трет*-бутил-25,27-дипропокси-26,28-

біс[(4'-(4"нітробензиліден)ацетофеноніл)амінокарбонілметокси]калікс[4]арен);

- C-1023 (5,11,17,23-Тетра-*трет*-бутил-25-гідрокси-26,27,28три[(4'-
- бензиліденацетофеноніл)амінокарбонілметокси]калікс[4]арен); > C-1024 (5,11,17,23-Тетра-*трет*-бутил-25-пропокси-26,27,28-
- три[(4'бензиліденацетофеноніл)амінокарбонілметокси]калікс[4]арен); ≻ С-1011 (5,11,17,23-Тетра-*трет*-бутил-25,26,27,28-тетра[(4'-
- С-1011 (5,11,17,23-1етра-*трет*-оутил-25,26,27,28-тетра[(4 бензиліденацетофеноніл)амінокарбоніл-метокси]калікс[4]арен).

Калікс[4]арени розчиняли в диметилформаміді (DMFA) та вносили аліквоту 10 мкл безпосередньо до середовища інкубації. Кінцева концентрація DMFA в середовищі — 0,5%. В контролі DMFA у зазначеній концентрації не чинив впливу на досліджувані параметри. В дослідах використовували халконові калікс[4]арени в концентрації 10 мкМ; за збільшення цієї концентрації спостерігалося помутніння розчинів. Під час вивчення впливу калікс[4]аренів на енергозалежну акумуляцію Ca²⁺ мітохондрії були преінкубовані з досліджуваними сполуками 3 хв.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Чистоту препаратів халконовмісних калікс[4]аренів було підтверджено за допомогою ЯМР-спектроскопії в Інституті органічної



Рис. 1. Структурні формули халконовмісних калікс[4]аренів.¹

хімії НАН України. Структурні формули вибраних халконових калікс[4]аренів представлено на рис. 1. Молекули досліджених сполук складаються з калікс[4]аренової чаші та різної кількости халконових замісників на її нижньому вінці. Кількість замісників варіює від одного (сполука C-138) до двох (C-1012, C-1021), трьох (C-1023, C-1024) та чотирьох (C-1011). Крім гідрофобних халконових замісників, калікс[4]арени містять гідрофобні групи t-Bu, OMe, OPr та гідрофільні OH-групи. Халконові залишки в сполуці C-1021 мають електроно-акцепторні полярні NO₂-групи.

Ефективність впливу халконовмісних калікс[4]аренів на біохемічні параметри ізольованих мітохондрій буде визначатися їхніми фізико-хемічними властивостями, а саме, залежати від кількости та природи халконових угруповань і замісників у калікс[4]ареновій чаші. Інтенсивність біохемічних ефектів буде залежати від ефективности взаємодії, передусім, із внутрішньою мітохондрійною мембраною, яка, в свою чергу, зумовлюється ступенем гідрофобности сполуки. Можна передбачити, що вища гідрофобність і нижча полярність калікс[4]арену зумовлять більш ефективну взаємодію з мембраною й інтенсивніший вплив на компоненти електронно-транспортного ланцюга та транспортні системи, в ній локалізовані.

Проведеними дослідженнями встановлено, що вибрані калікс[4]арени з різною інтенсивністю пригнічують окиснення ендогенного NADH у мітохондріях, понижуючи флюоресцентну відповідь відновленої форми коензиму відносно контролю (рис. 2), що свідчить про гальмівний вплив на функціонування електронно-транспортного ланцюга, можливо, шляхом інгібування І-



Рис. 2. Вплив халконових калікс[4]аренів на інтенсивність окиснення NADH в ізольованих мітохондріях (результат характерного досліду). Тут і на наступних рисунках у дужках вказано відповідну кількість халконових замісників.²

дихального комплексу. Цей ефект частково залежав від кількости халконових замісників: наявність лише одного мала помірний вплив на флюоресценцію, тоді як їхнє зростання до двох, трьох і чотирьох супроводжувалось істотною гальмівною дією, що вже не залежала від кількости замісників. Можна припустити, що інтенсивність впливу на флюоресценцію NADH визначається не тільки кількістю халконових залишків, а й природою функціональних груп (t-Bu, OMe, OPr, OH, NO₂) в молекулах калікс[4]аренів. Пониження флюоресцентної відповіді ендогенного мітохондрійного FAD під впливом досліджуваних сполук відносно величини контрольного сиґналу в наших дослідженнях свідчить про зменшення інтенсивности окиснення цього нуклеотиду і, відповідно, гальмування роботи електронно-транспортного ланцюга, вірогідно, шляхом пригнічення функціонування ІІ-дихального комплексу. Залежности ефекту від хемічної природи калікс[4]аренів у цих дослідженнях не виявлено (графічні дані не наведено).

Інгібування окремих комплексів дихального ланцюга мітохондрій має наслідком посилення ґенерації активних форм Оксиґену, про що свідчить зростання DCF-флюоресценції за дії вибраних калікс[4]аренів відносно контрольних значень (рис. 3). Інтенсивність цього ефекту корелювала з кількістю халконових замісників у досліджуваних сполуках. Спостерігалася тенденція до зростання флюоресцентної відповіді зі збільшенням кількости гідрофобних залишків. Втім наявність додаткових хемічних груп різної полярности приводила до того, що ефекти калікс[4]аренів з двома та трьома халконовими залишками щодо DCFфлюоресценції були майже подібними.

Функціонування електронно-транспортного ланцюга лежить в основі біоенергетики мітохондрій, а створений внаслідок його ро-



Рис. 3. Вплив халконових калікс[4]аренів на утворення активних форм Оксиґену в ізольованих мітохондріях (результат характерного досліду).³

боти електрохемічний ґрадієнт протонів і неґативний потенціял (біля –180 мВ) на внутрішній мітохондрійній мембрані є основними чинниками контролю локалізованих у ній транспортних систем. Одним з головних регуляторів активности електроннотранспортного ланцюга та метаболізму мітохондрій у цілому є концентрація йонів Са в матриксі, яка підтримується на оптимальному рівні завдяки роботі Ca²⁺-транспортних систем [18]. Доведено, що в мітохондріях міометрія у внутрішній мембрані локалізовані принаймні дві такі системи, а саме, енергозалежної акумуляції йонів Са (Са²⁺-уніпортер) і Н⁺-Са²⁺-обмінник [19-20]. Ізольовані мітохондрії мають змогу акумулювати Ca²⁺ за присутности сукцинату й АТР з позамітохондрійного середовища, про що свідчить зростання акумуляції катіону. Зміни інтенсивности флюоресцентної відповіді Са²⁺-чутливого зонду Fluo-4 відображають здатність енергізованих мітохондрій міометрія накопичувати й ефективно утримувати йони Са (рис. 4).

Додавання зростаючих концентрацій цього катіону приводить до збільшення флюоресцентного сиґналу з наступним виходом на рівень плато; зі зростанням концентрацій катіону інтенсивність відповіді понижується через обмежену Ca²⁺-місткість. Додавання Са²⁺-йонофора А-23187 (10 мкМ), а отже, збільшення неспецифічної проникности мітохондрійної мембрани, має наслідком швидке вивільнення акумульованого Ca²⁺ у середовище з Ca²⁺хелатором ЕГТО (1 мМ). Поряд з цим, у мітохондріях реєструється активність H⁺-Ca²⁺-обмінника. Мітохондрії мали змогу вивільняти попередньо акумульований в енергозалежному процесі Ca²⁺ за умови закислення позамітохондрійного середовища (рис. 5, а) згідно з даними про пониження флюоресценції Fluo-4 за зміни рН від 7,5 до 6,5 (∆рН-залежне вивільнення Ca²⁺). Паралельно відбувається також закислення матриксу, про що свідчить пониження флюоресценції рН-чутливого зонду ВСЕСГ, яким було навантажено мітохондрії (рис. 5, б).

Вибрані халконові калікс[4]арени пригнічували енергозалежну акумуляцію Ca^{2+} (рис. 6, *a*) та H⁺– Ca^{2+} -обмінник (рис. 6, *б*) в мітохондріях. При зростанні кількости халконових замісників від одного до двох ефективність інгібіторного впливу істотно зростала. Втім наявність полярних електроно-акцепторних груп NO₂ в халконових залишках сполуки C-1021 мала наслідком послаблення взаємодії з внутрішньою мітохондрійною мембраною та відповідне пониження ефективности впливу щодо сполуки C-1012, яка не містить NO₂-груп, за умови однакової кількости халконових залишків. Подальше зростання кількости замісників на нижньому вінці калікс[4]аренової чаші вже не мало істотного впливу на інгібувальну здатність. Порівняння гальмівної дії калікс[4]аренів з трьома халконовими залишками (C-1023 і C-1024)



Рис. 4. Оцінка енергозалежної акумуляції Са²⁺ в ізольованих мітохондріях за змінами інтенсивности флюоресценції Fluo-4 (результат характерного досліду).⁴



Рис. 5. Одночасні зміни концентрації $Ca^{2+}(a)$ і H⁺ (б) в матриксі мітохондрій за умови функціонування H⁺–Ca²⁺-обмінника (результат характерного досліду).⁵

свідчить про залежність ефективности впливу від природи замісників у самій чаші. Сполука С-1023, яка містить гідрофільну фенольну ОН-групу, поступається за ефективністю інгібувального впливу сполуці С-1024, яка має гідрофобну групу OPr.

Аналіза змін флюоресцентної відповіді Fluo-4 з часом, яка відображає динаміку енергозалежної акумуляції Ca²⁺, свідчить про досягнення рівноважного стану транспортного процесу з виходом кривої на плато (рис. 7, *a*). Це дає змогу використати відповідні координати (рис. 7, *б*) для розрахунків основних кінетичних па-



Рис. 6. Вплив халконових калікс[4]аренів на обмін Ca²⁺ в ізольованих мітохондріях. Енергозалежна акумуляція (*a*), Δ pH-залежний вихід Ca²⁺ (б). За 100% взято зміни флюоресцентного сиґналу від Fluo-4 за відсутности калікс[4]аренів. $M \pm m$, n = 4.⁶

раметрів транспортного процесу — початкової швидкости акумуляції $\operatorname{Ca}^{2^+}(V_{o})$ і часу напівмаксимальної акумуляції $\operatorname{Ca}^{2^+}(x_{o})$ сарактеристичний час $\tau_{1/2}$).

Аналіза змін параметра V_0 за дії калікс[4]аренів (рис. 8, *a*) показала її відповідність залежності інгібувального впливу від кількости халконових замісників і природи функціональних груп (рис. 6, *a*). Водночас достовірне пониження характеристичного часу акумуляції Са²⁺ мітохондріями (рис. 8, *б*) мало місце лише за дії калікс[4]аренів С-1021 (два халконові замісники) та С-1011 (чотири халконові замісники). Зменшення досліджуваного пара-



Рис. 7. Енергозалежна акумуляція Ca^{2+} мітохондріями в контролі й у присутності калікс[4]арена С-1012. Стрілочкою вказано момент внесення 80 мкМ Ca^{2+} до мітохондрій (*a*). Лінеаризація одержаних даних для розрахунку основних кінетичних параметрів транспортного процесу (*б*). (Результат характерного досліду.)⁷

метра може свідчити про те, що на фоні інгібування енергозалежної акумуляції Ca²⁺ вибраними сполуками має місце зростання проникности внутрішньої мітохондрійної мембрани до катіону. Сполука C-1011 є найбільш гідрофобною з досліджуваних; ефективно взаємодіючи з ліпідними компонентами мембрани вона здатна чинити істотний вплив на її проникність до Ca²⁺. Хоча неґативні заряди C-1021 мають заважати взаємодії з внутрішньою мітохондрійною мембраною, ще одним поясненням пониження $\tau_{1/2}$ в цьому випадку може бути безпосередня взаємодія з Ca²⁺транспортними протеїнами.

Раніше нами було продемонстровано й охарактеризовано NOсинтазну активність в ізольованих мітохондріях міометрія, а також важливість мітохондрій як ендогенного джерела NO в гладенькому м'язі матки [21]. Відомо, що NO реґулює основні функції мітохондрій, включаючи споживання кисню, окисне фосфорилювання, Ca²⁺-гомеостаз тощо. В окремих тканинах також демонструють наявність мітохондрійної NO-синтази; хоча її локалізація дискутується, припускають зв'язок із внутрішньою мембраною [22, 23]. В попередніх дослідженнях нами було продемонстровано, що синтеза оксиду Нітроґену в мітохондріях активується Са²⁺ і залежить від ступеня їхньої енергізації [21]. В цій роботі ми дослідили дію халконових калікс[4]аренів на NO-синтазну активність в ізольованих мітохондріях за раніше встановлених оптимальних умов перебігу реакції. Виявлено, що вибрані калікс[4]арени пригнічують у середньому на 10-35% утворення оксиду Нітроґену мітохондріями (рис. 9), причому зі зростанням



Рис. 8. Зміни основних кінетичних параметрів енергозалежної акумуляції Са²⁺ мітохондріями в контролі й у присутності халконових калікс[4]аренів. $M \pm m$, n = 4. *а*—початкова швидкість V_0 транспортного процесу; всі зміни достовірні відносно контролю, p < 0.05. δ — характеристичний час транспортного процесу $\tau_{1/2}$; *—зміни достовірні відносно контролю, p < 0.05.

кількости халконових залишків у досліджуваних сполуках ступінь інгібування понижується.

Таким чином, досліджуваний показник обернено пропорційний гідрофобності калікс[4]аренів, котра підвищується по мірі зростання кількости халконових замісників. Вочевидь, інгібувальний ефект безпосередньо не пов'язаний ні з впливом калікс[4]аренів на електронно-транспортний ланцюг, ні з їхньою дією на Ca²⁺транспорт у внутрішній мітохондрійній мембрані. Скоріше за все, він асоційований з певною функціонально важливою частиною мітохондрійної NO-синтази, що експонована у міжмембранний простір, а не із взаємодією із ліпідною компонентою внутрішньої мембрани. Нами було раніше показано, що синтеза NO в



Рис. 9. Вплив халконових калікс[4]аренів на активність мітохондрійної NO-синтази. $M \pm m$, n = 4-6.⁹

мітохондріях пригнічується інгібіторами транспорту Ca²⁺. Отже, одержані результати непрямо вказують на те, що по відношенню до внутрішньої мітохондрійної мембрани NO-синтаза може бути інтеґральним ензимом.

Проведені дослідження свідчать про перспективність застосування халконових калікс[4]аренів як інструментів у дослідженнях біохемічних процесів, що асоційовані з субклітинними мембранами, а також про важливість подальших студій, спрямованих на з'ясування зв'язку між їхньою структурою та біологічними ефектами. Ці дослідження можуть привести до синтези селективних інгібіторів/активаторів клітинних процесів.

4. ВИСНОВКИ

1. Халконові калікс[4]арени гальмують окиснення NADH і FADH₂ в електронно-транспортному ланцюзі й істотно посилюють ґенерацію активних форм Оксиґену в мітохондріях.

2. Досліджувані калікс[4]арени інгібують транспорт Ca²⁺ у внутрішній мітохондрійній мембрані.

3. Синтеза оксиду Нітроґену мітохондріями пригнічується халконовими калікс[4]аренами.

4. Зазначені ефекти залежали, в першу чергу, від природи та кількости халконових замісників на нижньому вінці калікс[4]аренової чаші, а також від природи інших замісників у

молекулі.

Роботу виконано за фінансової підтримки ґрантів НАН України: «Розробка нових нанорозмірних каліксаренових ефекторів АТР-залежних ензиматичних та катіон-транспортуючих систем» (№0118U006093), «Застосування каліксаренів як ефекторів енергозалежних Са²⁺-транспортувальних систем з метою спрямованої модуляції процесів електро- та фармакомеханічного спряження в гладеньких м'язах» (№0120U000183).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

- S. O. Kosterin, V. I. Kalchenko, T. O. Veklich, L. G. Babich, and S. G. Shlykov, *Calixarenes as Modulators of ATP-Hydrolizing System of Smooth Muscles* (Kyiv: Naukova Dumka: 2019) (in Ukrainian).
- H. V. Danylovych, Yu. V. Danylovych, R. V. Rodik, V. T. Hurska,
 V. I. Kalchenko, and S. O. Kosterin, *Chem. Res. J.*, 4, No. 6: 109 (2019).
- 3. S. Orrenius, L. Packer, and E. Cadenas, *Mitochondrial Signaling in Health and Disease* (New York: CRC Press: 2012).
- B. R. Alevriadou, S. Shanmughapriya, A. Patel, P. B. Stathopulos, and M. Madesh, J. R. Soc. Interface, 14: 20170672 (2017); https://doi:10.1098/rsif.2017.0672
- C. Zhao, A.Y. Wu, X. Yu, Y. Gu, Y. Lu, X. Song, N. An, and Y. Zhang, J. Physiol. Pharmacol., 69, No. 2: 151 (2018); https://doi:10.26402/jpp.2018.2.01
- H. Yamamura, K. Kawasaki, S. Inagaki, Y. Suzuki, and Y. Imaizumi, Am. J. Physiol. Cell. Physiol., 314: C88 (2018); https://doi.org/10.1152/ajpcell.00208.2017
- L. G. Babich, S. G. Shlykov, V. I. Boĭko, M. A. Kliachina, and S. A. Kosterin, *Bioorg. Khim.*, 39, No. 6: 728 (2013).
- 8. A. Daiber, *Biochim. Biophys. Acta.*, **1797**, Nos. 6–7: 897 (2010); https://doi.org/10.1016/j.bbabio.2010.01.032
- M. S. Islam, M. Honma, T. Nakabayashi, M. Kinjo, and N. Ohta, *Int. J. Mol. Sci.*, 14, No. 1: 1952 (2013); https://doi.org/10.3390/ijms14011952
- K. Staniszewski, S. H. Audi, R. Sepehr, E. R. Jacobs, and M. Ranji, Ann. Biomed. Eng., 41, No. 4: 827 (2013); https://doi.org/10.1007/s10439-012-0716-z
- 11. S. Shiva, *Nitric Oxide*, **22**, No. 2: 64-74 (2010); https://doi.org/10.1016/j.niox.2009.09.002
- 12. S. Shiva, *Redox Biol.*, 1, No. 1: 40 (2013); https://doi.org/10.1016/j.redox.2012.11.005
- J. O. Lundberg and E. Weitzberg, Biochem. Biophys. Res. Commun., 396, No. 1: 39 (2010); https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2010.02.136
- V. Haynes, S. L. Elfering, R. J. Squires, N. Traaseth, J. Solien, A. Ettl, and C. Giulivi, *IUBMB Life*, 55, Nos. 10-11: 599 (2003); https://doi.org/10.1080/15216540310001628681
- J. Nagendran and E. D. Michelakis, Am. J. Physiol. Heart. Circ. Physiol., 296: H1723 (2009); https://doi.org/10.1152/ajpheart.00380.2009
- 16. S. A. Kosterin, N. F. Bratkova, and M. D. Kurskiy, Biochemistry, 50, No. 8:

278Ю. В. ДАНИЛОВИЧ, Г. В. ДАНИЛОВИЧ, М. Д. СВЯТНЕНКО та ін.

1350 (1985) (in Russian).

- 17. Yu. I. Prilutskiy, O. V. Ilchenko, O. V. Tsimbalyuk, and S. O. Kosterin, Statistical Methods in Biology (Kyiv: Naukova Dumka: 2017) (in Ukrainian).
- J. Santo-Domingo, A. Wiederkehr, and U. De Marchi, World J. Biol. Chem., 18. 6, No. 4: 310 (2015); https://doi: 10.4331/wjbc.v6.i4.310
- 19. T. O. Veklich, S. O. Kosterin, and O. P. Shynlova, Ukr. Biokhim. Zh., 74, No. 1: 42 (2002) (in Ukrainian).
- O. V. Kolomiets, Yu. V. Danylovych, and G. V. Danylovych, Int. J. Phys. 20. Pathophys., 6, No. 4: 287 (2015); doi:10.1615/IntJPhysPathophys.v8.i3.50
- 21. H. V. Danylovych, Yu. V. Danylovych, M. O. Gulina, T. V. Bohach, and S. O. Kosterin, Gen. Physiol. Biohys., 38, No. 1: 39 (2019); https://doi:10.4149/gpb_2018034
- 22. S. L. Elfering, Th. M. Sarkela, and C. Giulivi, J. Biol. Chem., 277, No. 41: 38079 (2002); https://doi.org/10.1074/jbc.M205256200
- 23. V. Haynes, S. Elfering, N. Traaseth, and C. Giulivi, J. Bioenerg. Biomembr., 36, No. 4: 341 (2004); https://doi.org/10.1023/B:JOBB.0000041765.27145.08

¹O. V. Palladin Institute of Biochemistry, N.A.S. of Ukraine,

9, Leontovych Str.,

UA-01030 Kyiv, Ukraine

²Institute of Organic Chemistry, N.A.S. of Ukraine,

5, Murmans'ka Str.,

¹ Fig. 1. Structural formulas of chalcone-containing calix[4]arenes.

² Fig. 2. Influence of chalcone calix[4]arenes on the intensity of NADH oxidation in isolated mitochondria (this is result of a typical experiment). Here and in the following figures, the corresponding number of chalcone substituents is indicated in parentheses.

Fig. 3. Influence of chalcone calix[4]arenes on the reactive oxygen species' formation in isolated mitochondria (this is result of a typical experiment). ⁴ Fig. 4. Evaluation of energy-dependent Ca^{2+} accumulation in isolated mitochondria by

changes in Fluo-4 fluorescence intensity (this is result of a typical experiment).

⁵ Fig. 5. Simultaneous changes in the concentration of $Ca^{2+}(a)$ and $H^{+}(\delta)$ in the mitochondrial matrix under the condition of functioning of the H^+ -Ca²⁺-exchanger (this is result of a typical experiment).

⁶ Fig. 6. Influence of chalcone calix[4]arenes on Ca^{2+} exchange (for Ca^{2+} metabolism) in isolated mitochondria. Energy-dependent accumulation (a), pH-dependent Ca2+ yield (6). 100%changes in the fluorescent signal from Fluo-4 at the absence of calix[4] arenes. $M \pm m$, n = 4.

⁷ Fig. 7. Energy-dependent accumulation of Ca^{2+} by mitochondria in the control and in the presence of calix[4]arene C-1012. The arrow indicates the time of introduction of 80 μ M Ca²⁺ to mitochondria (a). Linearization of the obtained data for the calculation of the main kinetic parameters of the transport process (6). (This is result of a typical experiment.) ⁸ Fig. 8. Changes in the main kinetic parameters of energy-dependent accumulation of Ca^{2+} by

mitochondria in the control and in the presence of chalcone calix[4]arenes. $M \pm m$, n = 4. a - minitial velocity V_0 of the transport process; all changes are significant relative to control, p < 0.05. σ —characteristic time of the transport process $\tau_{1/2}$; *changes are significant relative to control, p < 0.05.

⁹ Fig. 9. Influence of chalcone calix[4]arenes on the activity of mitochondrial NO-synthase. $M \pm m$, n = 4-6.

UA-02660 Kyiv, Ukraine

© 2022 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні.

PACS numbers: 87.80.-y, 87.85.-d, 87.85.J-, 87.85.Qr, 87.85.Rs

Nanotoxicity: Can We Use Traditionary Methods?

A. O. Roshchupkin

Sumy State University, 2, Rimsky-Korsakov Str., UA-40007 Sumy, Ukraine

Having regard to the rapid growth of nanomaterials in the human environment, both in assortment range and in absolute weight, it is necessary to determine the issues of their harmful effects on humans and the environment. This is especially important, when traditional nanosize elements are used in medicine and pharmacology. As known, depending on the size and technological conditions of fabrication of these materials, they acquire new distinctive properties. This one requires changes in traditional algorithms used in pharmacotoxicology. This article reviews the methods and offers a rejuvenation of algorithms for the nanotoxicological studies.

Враховуючи швидке зростання наноматеріялів в оточенні людини як за асортиментом, так і в абсолютному ваговому вимірі, необхідно визначитись з питаннями шкідливого впливу їх на людину та навколишнє середовище. Зокрема, це важливо, коли традиційні елементи у нанорозмірах використовуються у медицині та фармакології. Відомо, що, в залежності від розмірів, а також технологічних умов виготовлення цих матеріялів, вони набувають нових відмінних властивостей. Це потребує змін традиційних алґоритмів, що використовують їх у фармакотоксикології. В статті проводиться огляд методик і пропонується перегляд алґоритмів нанотоксикологічних досліджень.

Key words: nanomaterials, toxicity, nanotoxicity.

Ключові слова: наноматеріяли, токсичність, нанотоксичність.

(Received 10 March, 2021; in revised form, 2 April, 2021)

1. INTRODUCTION

The last decades of the development of human civilization have been marked by multiple rapid technological breakthroughs. One of such

279

areas of scientific thought was the desire to know the properties of matter at micro- and nanolevels. Physics, chemistry, biology, medicine, industry, agriculture, and a few other areas are actively developing nanomaterials. Nanomaterials are intensively developed and researched for the food industry, agriculture, electronics, *etc.* Very promising studies are involving the use of nanoparticles (NPs) in medicine and pharmaceuticals for diagnostic or therapeutic purposes. To date, a big quantity of nano-based drugs has been designed to treat various diseases such as neurological disorders, diabetes, cancer, infectious diseases, and allergy [1, 2].

2. THEORETICAL DETAILS

The specific properties of traditional elements at the nanoscale not only significantly affect many biological processes, but also make it possible to use them as carriers, significantly changing the bioavailability and kinetics of drugs. The known already and alleged technological capabilities of nanomaterials are causing the rapid growth of their development and production.

However, the hasty introduction of substances with new, not always predictable unique properties into the biosphere should be combined with the confidence of their safety for both the man and his environment. The historical experience of the technological revolutions had demonstrated us not only the significant advantages of industrial growth, chemical synthesis, the development of chemotherapy, radio energy, but also the ongoing and accumulating pressure of the negative consequences of the technological boom.

Given the wide range of areas of human contact, as a biological system, with nanomaterials and requiring various methods for assessing human impact, we plan to discuss only assessment methods in pharmacology.

To solve surveys of safe use of new materials in medicine for health in medicine, it is necessary, from our point of view, to determine some important aspects. First, is it justified to copy simply traditional methods for assessing the drug toxicity of new materials for use as a medicine or an agent for changing pharmacokinetics?

Secondly, how diverse should the studies of each sample of nanomaterials be, given the difference in their properties depending on the synthesis conditions? Besides, it is very difficult to correlate, probably, only structured nanotoxicity. It is suggested that additional information should be considered, such as (1) synthesis conditions, (2) technological characteristics, (3) nanoparticle size, (4) concentration, and (5) attributes associated with cell membranes. Molecular descriptors cannot be defined for very complex substances such as NPs and engineered nanomaterials (ENMs), since there is usually no clear idea of their molecular structure [3].

It was established that the study of the mechanisms underlying the kinetics of NPs in biological media and their physiological and toxic effects strongly depends on their physical properties such as size, shape, structure, surface charge, and surface area, hydrophilicity, agglomerate and aggregate formation. Together with solubility, chemical, and geometric properties of new materials, this may be a prerequisite to obtaining reliable data on their toxicity [4].

Today, we have an ever-increasing database of increasing toxicity of nanomaterials in comparison with those elements of standard size and structure. Given the same mass, smaller nanoparticles have a larger specific surface area (SSA) and, thus, more available surface area to interact with cellular components such as nucleic acids, proteins, fatty acids, and carbohydrates. The smaller size makes also likely it possible to enter better the cell, causing cellular damage. For example, gold nanoparticles with a diameter of 1.4 nm were found to be toxic, while the same particles with a diameter of 15 nm did not display toxicity [5]. Several studies have revealed cytotoxic effects of silver nanoparticles [5, 6]. Moreover, iron oxide particles have also been found to exhibit harmful characteristics both *in vitro* and *in vivo* [7–9], mainly due to the generation of reactive oxygen species [10, 11].

Particle surface charge may affect the cellular uptake of particles as well as how the particles interact with organelles and biomolecules. Consequently, particle surface charge influences cytotoxicity. According to mathematical probability and assuming, particles are toxic, high particle uptake (*i.e.*, higher bioavailability) correlates with higher toxicity [12].

The form also may influence levels of toxicity. These authors found that: (1) as the atomic number of the element increases, cytotoxicity increases; (2) alteration of cell viability is a function of particle surface charge, available binding site on a particle surface, and particle metal dissolution, but not of band-gap energy.

In addition, we cannot exclude the possibility that the crystal structure after interaction with water or other liquids or biological structures can be modified and significantly differ from the original one. In addition to changes in nanoparticle characteristics, endogenous biomolecules, which are exposed to the nanoparticle interface, may also undergo structural and functional alterations. Such changes can have important implications for the safety of nanoparticles [13-15].

New materials require new methods of analysis. Traditionally, the assessment of chemicals, including pharmaceuticals, relied on data from animal testing; however, there are many motivations to move to a situation, which is free of such testing. In part, the new paradigm for safety assessment embraces the ethos of twenty-first century Toxicology, whereby every effort is made to maximize the information that may be obtained without animal testing [16].

The toxicity of certain nanoparticles can be manifested at the molecular, cellular, and tissue levels [17]. It has been demonstrated that NPs can cause neurotoxicity through different mechanisms, such as lipid membrane damage, which serves to compartmentalize cellular components [17], cell cycle interference, reactive oxygen species (ROS) formation, and accumulation of autophagosomes, depending on their physicochemical properties and stability in physiological media. Low, *in vivo*, achievable concentrations of NPs induced only minor or no changes *in vitro*; however, prolonged exposure and accumulation *in vivo* could negatively affect the cells. This was also shown in case of autophagy dysfunction for the TiO₂ P25 NPs and decrease of cell viability for the TiO₂ FG NPs, which were only evident after 72 h of incubation [18].

3. DISCUSSION

Toxicity mechanisms of selected engineered NPs on human.

Available data indicate that the protective barriers of the brain against the movement of nanoparticles into the brain are incomplete. This raises concerns about the potential effects of manufactured nanoparticles on brain function, given that the ability of nanoparticles to cause oxidative stress, inflammation, death from apoptosis, or changes in the expression level of certain neurotransmitters [19].

Recently, information has been accumulating on studies, in which machine learning (ML) methods are used in the field of nanotoxicology to identify, assess and classify potential risks, taking into account costs and time with very encouraging results. This area has proven to be very useful in this area to get a preliminary idea of the features that affect toxicity, predict possible adverse effects as part of a proactive risk analysis and report on a safe design [20–22].

The introduction of ML into nanotoxicology is quite promising, although it is still in its infancy towards scientific consensus and subsequent guidelines and rules. Decision-making, machine-learning applications are transforming, according to some authors [23], our ability to predict toxicity based on nanofunctions and experimental conditions. Research is underway on integrating and curating fragmented data in compliance within the silico methods, which will allow for method testing and intercomparing and will help come to the standardization of methods. The use of a prospective assessment of the potential toxic threat methods requires the use of the so-called big date, extensive databases of accumulated information [24, 25].

Today, we are in the process of accumulating data on the positive and negative effects of nanoparticles on living objects and humans especially. Without setting ourselves the task of describing the entire variety of the identified effects on biological structures, we focus only on some harmful systemic influences. More often, scientists are discussing influencing effects on the immune system [26], pulmonary system [27], and we should understand and analyses the most common features of these impacts.

One of the principal aspects of the toxic action of NPs on biological systems is their potential property for penetration through histological barriers. This can be very dangerous, since, it is specifically NPs and their actions for changing the protective properties of the placental and brain barriers against the penetration of other substances [28].

On the other hand, nanoparticles can cause comparatively fewer side effects in comparison with macrodrugs, improving their accumulation in the affected tissue, thereby, reducing the dose needed to achieve therapeutic efficacy [29].

Nanoparticles can decrease the toxicity of drugs by improving the biodistribution profile or by eliminating the need for harmful solubilizing agents [13, 30].

Nanoparticles, acting as a drug conductor across cell membranes, can serve as an alternative to toxic solubilizing agents, which are widely used to improve the delivery of water-insoluble drugs. In conclusion, nanoparticles can reduce drug toxicity by improving the distribution profile or by eliminating the need for harmful solubilizing agents.

It is necessary to take into account the features of kinetics. Creating a protein corona upon entering the body can drastically change nanoparticle properties, such as shape, size, and charge. For example, protein interactions can increase or decrease the size of nanoparticles, and typically cause the zeta-potential to become more anionic [13, 17, 30].

In addition, according to Maocai Shen and colleagues [31], nanomaterials, for example, micro(nano)plastics, can: 1) accelerate the diffusion of organisms in the environment, which can lead to biological penetration; 2) increase the exchange of genes between attached biofilm communities, causing the transfer of pathogenic and antibiotic resistance genes; 3) increase the flow rate of energy, materials, and information in the environment. This will increase the level of harmful effects on healthy organisms and, possibly, change the virulence of pathogens and the traditional picture of the development of diseases. Unfortunately, plastics and their constituents are produced at a faster rate than their toxicities can be evaluated [32].

We can conclude the most general results of many different investigations in this field, for example, predictions or generalizations on how different characteristics of the nanoparticles affect their ultimate toxicity [33] and how those properties can be used to create guidelines and rules for the application of safer materials in NPs design [34].

Decreasing the particle size generally increases the toxicity and the amount of cellular uptake.

Positively charged nanomaterials are more toxic due to their increased interactions with primarily negatively charged biological surfaces and entities.

From a composition perspective, ionic dissolution correlates with the toxicity index.

Anisotropic morphology or rod-shaped NPs are taken up less efficiently; but once internalized, they exhibit significant damage to near-infrared plasmonic criterions.

The division of research methods in traditional toxicology into *in* vivo and *in vitro* groups is also used for nanotoxicological studies. In vivo studies can inform the choice of relevant model system for further *in vitro* studies as well as provide toxicity information not available through *in vitro* studies. The most commonly used *in vitro* assessment methods generally assess viability (live/dead ratio) or mechanism of toxicity. The main methods of analysis of viability, in



Fig. General trends in the influence of some parameters of nanomaterials on their toxicity.
turn, can be divided into the categories of proliferation, necrosis, or apoptosis, as well as analysis. The main mechanisms of toxicity are classified as oxidative stress or methods for detecting DNA damage. Recently, many new approaches have been applied to characterizing *in vitro* nanotoxicity. Gene expression analysis has been recently applied to the study of nanotoxicity. This technique compares labelled RNA collected from nanoparticle exposed and control cells through a competitive binding assay, using commercially available microarrays of human *c*DNA libraries [35].

In vivo nanoparticle toxicity studies typically focus on one or more of three major areas: changes in blood serum chemistry and cell formulas, changes in morphology of different tissues, examined using morphopathologycal investigations, or the overall nanoparticle biodistribution and clearance.

Novel in Vitro Toxicological Techniques. To obtain material for bioanalytical research, dynamic control methods are widely used, such as microfluidics and microelectrochemistry. In this case, samples are taken directly from freely moving animals through an implanted probe. This allows us to apply *in vivo* dynamic measurements limited to sample and detection rates of probes and detectors, respectively. An automated blood collection system for use with freeroaming animals allows overcome some of the limitations commonly used in *in vivo*, when measurement usually gives a static picture, which can be distorted by artefacts caused by sample preparation and handling.

Some authors [36] propose to use not only animal or fish models, but also to investigate phytotoxicity in plants [37]. Plant metabolomics is a simple and effective tool for solving the above problems, as it includes a comprehensive study of changes in metabolic profiles. Since the dominant metabolites and metabolic pathways are similar in different plants, they suggest universal applicability of

Traditionary toxicity test	Innovative tests for new materials
Methods for determining the values of toxic and average lethal	Various cell tests for viability or in- crease/decrease in a designated inher-
doses, maximum permissible con- centrations (morphological micros-	ent biological pathway.
copy, biochemical tests, functional studies) <i>in vivo</i> and <i>in vitro</i> .	Genetic studies.
	Tests <i>in vivo</i> -like on 3D human organs.
	Machine Learning.

TABLE. A summary of traditional and innovative nanomaterial toxicity testing

metabolomics analysis.

4. CONCLUSIONS

1. At present, the stage of active accumulation of data on the effect of new nanomaterials on living organisms, both positive and negative, continues.

2. In most cases, traditional methods of assessing the toxic effect of nanomaterials on the body of animals and humans are used with the use of modern laboratory and instrumental research technologies. 3. It is necessary to continue the development of appropriate algorithms and standardized methods of nanotoxicology, taking into account the specific properties of nanomaterials, which depend on the size of nanoparticles and their structure, production method, *etc*.

REFERENCES

- V. Wagner, A. Dullaart, A. K. Bock, and A. Zweck, Nat. Biotechnol., 24, No. 10: 1211 (2006); https://doi.org/10.1038/nbt1006-1211
- R. A. Petro and J. M. DeSimone, Nat Rev Drug Discov., 9, No. 8: 615 (2010); http://doi.org/10.1038/nrd2591
- 3. A. Buglak, A. Zherdev, and B. Dzantiev, *Molecules*, 24: 4537 (2019); http://doi.org/10.3390/molecules24244537
- M. A. Zoroddu, S. Medici, A. Ledda, V. M. Nurchi, N. Lachowicz, and M. Peana, *Curr. Med. Chem.*, 21, No. 33: 3837 (2014); http://doi.org/10.2174/0929867321666140601162314
- T. H. Kim, M. Kim, H. S. Park, U. S. Shin, M. S. Gong, and H. W. Kim, J. Biomed. Mater. Res. A, 100, No. 4: 1033 (2012); https://doi.org/10.1002/jbm.a.34053
- A. Pratsinis, P. Hervella, J. C. Leroux, S. E. Pratsinis, and G. A. Sotiriou, Small, 9, No. 15: 2576 (2013); https://doi.org/10.1002/smll.201202120
- M. T. Zhu, Y. Wang, W. Y. Feng, B. Wang, M. Wang, H. Ouyang, and Z. Chai, J. Nanosci. Nanotechno., 10, No. 12: 8584 (2010); http://doi:10.1166/jnn.2010.2488
- B. Wang, W. Feng, M. Zhu, Y. Wang, M. Wang, Y. Gu, H. Ouyang, H. Wang, M. Li, Y. Zhao, Z. Chai, and H. Wang, J. Nanopart. Res., 11, No. 1: 41 (2009); https://doi.org/10.1007/s11051-008-9452-6
- M. Zhu, B. Wanga, Y. Wanga, L. Yuanc, H.-J. Wanga, M. Wanga, H. Ouyanga, Z. Chaia, W. Fenga, and Y. Zhaoa, *Toxicol Lett.*, 203, No. 2: 162 (2011); https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2011.03.021
- B. Wang, J.-J. Yin, X. Zhou, I. Kurash, Z. Chai, Y. Zhao, and W. Feng, J. Phys. Chem. C, 117, No. 1: 383 (2012); https://doi.org/10.1021/jp3101392
- Y. Pan, S. Neuss, A. Leifert, M. Fischler, F. Wen, U. Simon, G. Schmid, W. Brandau, and W. Jahnen-Dechent, *Small*, 3, No. 11: 1941 (2007); https://doi.org/10.1002/smll.200700378
- 12. H. Yue-Wern, C. Melissa, and L. Han-Jung, Int. J. Mol. Sci., 18, No. 12:

2702 (2017); https://doi.org/10.3390/ijms18122702

- W. Joy, Y. Yong, S. Jianliang, M. Asad, C. Chunying, S. Haifa, F. Mauro, and Z. Yuliang, *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, 1: 17 (2014); https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.02.035
- B. Pelaz, G. Charron, C. Pfeiffer, Y. Zhao, J. M de la Fuente, X Liang, W. J. Parak, and P. Del Pino, *Small*, 9, Nos. 9-10: 1573 (2013); https://doi.org/10.1002/smll.201201229
- G. Zuo, S.G. Kang, P. Xiu, Y. Zhao, and R. Zhou, *Small*, 9, Nos. 9–10: 1573 (2013); https://doi.org/10.1002/smll.201201381
- M. R. Embry, A. N. Bachman, D. R. Bell, A. R. Boobis, S. M. Cohen, M. Dellarco, J. Dewhurst, N. G. Doerrer, R. Hines, A. Moretto, T. Pastoor, R. Phillips, J. Rowlands, J. Tanir, D. Wolf, and J. Doe, *Crit. Rev. Toxicol.*, 44, No. 3: 6 (2014); https://doi.org/10.3109/10408444.2014.931924
- J. Wolfram, M. Zhu, Y. Yang, J. Shen, E. Gentile, D. Paolino, M. Fresta, G. Nie, C. Chen, H. Shen, M. Ferrari, and Y. Zhao, *Current Drug Targets*, 16, No. 14: 1671 (2015); https://doi.org/10.2174/1389450115666140804124808
- J. Lojk, J. Repas, P. Veranič, V.B. Bregar, and M. Pavlin, Neural Cells in Vitro. Toxicology, 9, No. 432: 152364 (2020); https://doi.org/10.1016/j.tox.2020.152364
- A. Bencsik, P. Lestaevel, and I. Guseva Canu, *Prog. Neurobiol.*, 160: 45 (2018); https://doi.org/10.1016/j.pneurobio.2017.10.003
- I. Furxhi, F. Murphy, M. Mullins, A. Arvanitis, and C. A. Poland, Nanomaterials, 10, Iss. 1: 116 (2020); DOI:10.3390/nano10010116
- I. Furxhi, F. Murphy, M. Mullins, A. Arvanitis, and C. A. Poland, Nanotoxicology, 14, Iss. 5: 612 (2020); https://doi.org/10.1080/17435390.2020.1729439
- R. Concu, V. V. Kleandrova, A. Speck-Planche, M. Natália D. S. Cordeiro, Nanotoxicology, 11, No. 7: 891 (2017); https://doi.org/10.1080/17435390.2017.1379567
- I. Furxhi, F. Murphy, M. Mullins, A. Arvanitis, C. A. Poland, Nanomaterials, 10, Iss. 1: 116 (2020); https://doi.org/10.3390/nano10010116
- G. Pawar, J. C. Madden, D. Ebbrell, J. W. Firman, and M. T. D. Cronin, *Front Pharmacol.*, 10: 561 (2019); <u>https://doi.org/10.3389/fphar.2019.00561</u>
- M. Gonzalez-Durruthy, A. K. Giri, I. Moreira, R. Concu, A. Melo, J. M. Ruso, and M. N. D. S. Cordeiro, *Nano Today*, 34: 100913 (2020); https://doi.org/10.1016/j.nantod.2020.100913
- A. Feray, N. Szely, E. Guillet, M. Hullo, F. X. Legrand, E. Brun, M. Pallardy, and A. Biola-Vidamment, *Nanomaterials*, 10, Iss. 3: 425 (2020); https://doi.org/10.3390/nano10030425
- M. I. Setyawati, D. Singh, S. P. R. Krishnan, X. Huang, M. Wang, S. Jia, B. H. R. Goh, C. G. Ho, Kathawala R. Yusoff, T. Y. Poh, N. A. B. M. Ali, S. H. Chotirmall, R. J. Aitken, M. Riediker, D. C. Christian, M. Fang, D. Bello, P. Demokritou, and Kee Woei Ng, *Environ. Sci. Technol.*, 54, No. 4: 2389 (2020); https://doi.org/10.1021/acs.est.9b06984
- U. Masakazu, A. Onoda, and K. Takeda, Yakugaku Zasshi., 137, No. 1: 73 (2017); https://doi.org/10.1248/yakushi.16-00214
- 29. Y. H. Bae and K. Park, J. Control Release, 153, No. 3: 198 (2011);

https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2011.06.001

- J. Wolfram, M. Zhu, Y. Yang, J. Shen, E. Gentile, D. Paolino, M. Fresta, G.Nie, C. Chen, H. Shen, M. Ferrari, and Y. Zhao, *Current Drug Targets*, 16: 1671 (2015); https://doi.org/10.2174/1389450115666140804124808
- M. Shen, Y. Zhu, Y. Zhang, G. Zeng, X. Wen, Y.Huan, Sh. Ye, X. Ren, and B. Song, *Marine Pollution Bulletin*, 139: 328 (2019); https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.01.004
- 32. P. A. Stapleton, AIMS Environ. Sci., 6, No. 5: 367 (2019); https://doi.org/10.3934/environsci.2019.5.367
- S. Vikram, P. Laux, L. Andreas, S. Chaitanya, W. Stefan, Anna-Maria Wild, G. Santomauro, B. Joachim, and M. Sitti, *Toxicol. Mech. Method*, 29, No. 5: 378 (2019); https://doi.org/10.1080/15376516.2019.1566425
- S. M. Hussain, D. B Warheit, S. P. Ng, K. K. Comfort, C. M. Grabinski, and L. K. Braydich-Stolle, *Toxicol. Sci.*, 147: 5 (2015); https://doi.org/10.1093/toxsci/kfv106
- 35. E. Caballero-Díaz and M. Valcárcel, Anal. Chem., 84, Part A: 160 (2016); https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.03.007
- X. Li, T. Peng, L. Mu, and Xiangang Hu, Ecotoxicology and Environmental Safety, 184: 109602 (2019); https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109602
- 37. M. Hu, B. Jovanović, and D. Palić, *Toxicology in Vitro*, **60**: 187 (2019); https://doi.org/10.1016/j.tiv.2019.05.014

Наукове видання

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ТОМ 20 випуск 1 (2022)

Підписано до друку 26.05.2022. Формат 70×100/16. Папір офсетний. Друк різографічний. Ум. друк. арк. 24,86. Обл.-вид. арк. 22,87. Наклад 75 прим. Зам. № 1

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. Курдюмова НАН України Видавець: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Передплатний індекс 94919 ISSN 1816-5230 Інформація про передплату на збірник наукових праць «НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ» Редакція щоквартального збірника наукових праць «НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ» (CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794; у «Каталозі видань України» передплатний індекс: 94919) повідомляє про передплату (починаючи з поточного кварталу випуску). Рекомендуємо оформити передплату безпосередньо перерахуванням оплати у гривнях: «Отримувачу»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України на розрахунковий рахунок № UA058201720313291001201001901 в банку ГУДКСУ в м. Києві код банку 820172 код ЗКПО: 05417331 для «Постачальника» — Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України Свідоцтво платника податку № 36283185 ІПН 054173326066 Код призначення платежу: 25010100 ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ: за збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РВВ ІМФ НАНУ ПІДСТАВА: передоплата 100% в іноземній валюті (доларах США, євро) через відповідні банки-кореспонденти АТ «Державний експортно-імпортний банк України»: «Отримувачу»: Філія АТ «Державний експортно-імпортний банк України» в м. Києві (Україна, 04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11⁶) на розрахунковий рахунок № UA60322313000002530800000067 MOO 322313 для «Постачальника» — Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ: за збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РВВ ІМФ НАНУ ПІДСТАВА: передоплата 100% За цього способу передплати необхідно сповістити редакцію збірника за поштовою адресою: РВВ (№ 83) ІМФ НАНУ, бульв. Акад. Вернадського, 36, 03142 Київ, Україна e-mail: tatar@imp.kiev.ua; факс: +380 44 4242561; телефон: +380 44 4229551, +380 44 4249042 дату сплати, назву установи або найменування передплатника, адресу для поштової доставки, а за потреби — свої реквізити для податкової накладної. Періоличність — том з 4 випусків у рік. Із врахуванням поштової пересилки для передплатників в Україну передплатна ціна: одного примірника випуску — 312 грн., тому - 1248 грн.; для передплатників у країни СНД передплатна ціна: одного примірника випуску — 36 US\$, тому - 144 US\$; для іноземних передплатників назовні СНД передплатна ціна: одного примірника випуску — 40US\$ (36 EUR), tomy — 160 US\$ (144 EUR). × Зразок для оплати річної передплати Рахунок-фактура «Постачальник»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України «Отримувач»: Філія АТ «Державний експортно-імпортний банк України» в м. Києві (Україна, 04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11⁶) на розрахунковий рахунок № UA60322313000002530800000067, МФО 322313 ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ: за збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для ІМФ НАНУ «Платник»:

Підстава: передоплата 100%							
№	Назва	Од. вим.	Кількість	Ціна	Сума		
1	збірник «Наносистеми, наноматеріали,	прим.	4	36 US\$	144 US		
	нанотехнології» (включаючи доставку поштою)						
	Сума до сплати				144 US\$		

Індекс 94919