

Nano Studies

13

2016

NANO STUDIES

13

2016

Nano Studies, 2016, 13

UDG [53 + 54 + 620.22] (051.2)

N – 21

Nano Studies is a biannual scientific journal published in Georgia.

Nano Studies' topics of interest include Nanoscience and Nanotechnology, and related problems of Physics, Chemistry and Materials Science.

Nano Studies publish following categories of scientific articles: research papers, communications, reviews and discussions.

Nano Studies publish scientific articles in English and also in Georgian and in Russian.

Summaries of all the articles of **Nano Studies** are referred in **Georgian Abstracts Journal** and are accessible in **Tech Inform** (Georgia Central Institute for Scientific and Technical Information) database: <http://www.tech.caucasus.net>

Full-texts of articles published in **Nano Studies** are free-accessible at the journal's web-site: <http://www.eurchembull.com/NanoStudies/index.htm>

Editor & Publisher: **Levan Chkhartishvili**
Executive Editor: **Tamara Berberashvili**
Editors: **Guram Chikhladze**
Ivan Murusidze

Address of Editorial Office: **Department of Engineering Physics**
Georgian Technical University
Campus 4, Room 307
77 Merab Kostava Avenue
Tbilisi, 0175, Georgia
<http://www.eurchembull.com/NanoStudies/index.htm>

E-mail: **chkharti2003@yahoo.com**
Phone: **995 322 37 19 42**
Mobile: **995 599 34 07 36**

© Authors of articles, 2016

Publishing House **Nekeri**

ISSN 1987 – 8826

CONTENTS

Regular Papers

- A new route to synthesize controlled-size MMn_2O_4 -type transition metal ($M = Cd, Zn, Cu$) nanomanganites
L. Kotai, P. Nemeth, T. Kocsis, I. E. Sajo, T. Pasinszki, M. A. Szilagyi, R. Kant, R. P. Pawar, P. K. Sharma 7-12
- The axial current arising at scattering of a plane EM wave from a thin conducting plate
G. G. Chikhladze, G. Sh. Kevanishvili, I. G. Kevanishvili, K. V. Kotetishvili 13-16
- Physical-chemical properties of packaging materials for instrumental neutron-activation methods of analysis of bio-samples and usage of phenol-pharmaldehyde resin in their packaging – *in Russian*
N. V. Bagdavadze, M. A. Kolomiytsev 17-24
- Synthetic multi-elemental standards for instrumental neutron-activation analysis using epithermal neutrons of reactor – *in Russian*
N. V. Bagdavadze, M. A. Kolomiytsev 25-30
- Composition of the synthetic multi-elemental sample for the resonance epithermal neutron-activation analysis – *in Georgian*
N. V. Bagdavadze, M. A. Kolomiytsev 31-36
- Investigation of mass changes of comparable standards made on the basis of phenolformaldehyde resin used in Neutron activation analysis – *in Russian*
N. Kuchava 37-40
- Ground state phase diagram of the half-filled ionic chain with spin-asymmetric hopping
L. Jibuti, M. Sekania, G. I. Japaridze 41-50
- The simultaneous interaction of chemical elements Zn and Cd with cyanobacteria *Spirulinaplantensis* biomass – *in Georgian*
E. Gelagutashvili, N. Bagdavadze, E. Ginturi, N. Kuchava, A. Rcheulishvili, L. Tuguchi 51-58
- Development of nanotechnologies for the production of composite materials in the Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science – Achievements and prospects – *in Russian*
G. F. Tavadze, L. S. Chkhartishvili 59-78

Relative mechanical durability of thin erbium monoteleuride films – <i>in Russian</i> I. Tabatadze, Z. Jabua	79-82
Some properties of nanoobjects and on modification of steel melts by nanocomposites A. Gachechiladze, A. Oakley, B. Margiev, O. Tsagareishvili, L. Chkhartishvili, M. Ratishvili	83-92
Iron-bearing layered double hydroxides as a basis for obtaining disperse spinel ferrites – <i>in Russian</i> O. M. Lavrynenko	93-116
On a problem of field theories R. Gogsadze, V. Gogichaishvili	117-120
Proceedings of the Nano – 2016: 4th International Conference “Nanotechnologies”, October 24 – 27, 2016, Tbilisi, Georgia	
Magnetic nanocomposite mineral sorbents for surfactants removal from wastewater O. Makarchuk, T. Dontsova	121-130
Synthesis of mesoporous silicon dioxide films based on sol–gel technology T. Pavliashvili, A. Tutunjan, G. Tsertsvadze	131-134
Newinorganic polymers – condensed phosphates obtained in multi-component systems from solution-melts of phosphoric acids M. Avaliani	135-138
The effect of additives of the fourth group oxides on the sintering kinetics of tetragonal zirconia nanopowders M. Lakusta, I. Danilenko, T. Konstantinova, G. Volkova, L. Loladze	139-144
Low-temperature method of formation of group III nitride (GaN, AlN) nanofilms A. Bibilashvili, R. Gulyaev, N. Dolidze, G. Skhiladze, Z. Jibuti	145-150
Nanotechnology and its effect on petroleum engineering education and research N. Nabhani	151-156

Synthesis of silver nanoparticles using <i>Vitex</i> leaves extracts I. Laguta, T. Fesenko, O. Stavinskaya, P. Kuzema	157-164
Sliding adhesion contact of rough elastic bodies – <i>in Russian</i> B. A. Galanov, I. K. Valeeva	165-174
Thermoelectric sensor for single-photon detection from infrared to hard ultraviolet A. S. Kuzanyan, A. A. Kuzanyan, V. R. Nikoghosyan	175-190
Production of nano B ₄ C–ZrB ₂ composite powders via self- propagating high-temperature synthesis (SHS) and effects of functional additives on the SHS of monolithic ZrB ₂ M. Bugdayci, A. Turan, K. Benzesik, O. Yucel	191-204
Mechanical alloying and processing of nano- materials by high energy mechanical milling H. Kurama	205-228
A study of surface potential of CVD carbon layers and carbon tribolayers N. Margaryan, Zh. Panosyan, A. Mailian, S. Voskanyan	229-232
Electrical properties of pure and Ag-doped SnO ₂ nano- Structures obtained by chemical vapor deposition technique S. Nagirnyak, V. Zhorov, T. Dontsova, I. Astrelin	233-240
InP based nanomaterials for telecommunication D. Laperashvili, T. Laperashvili, A. Chanishvili	241-246
A new chemical method of formation of metallic nano- particles on surfaces of A ³ B ⁵ semiconductors – <i>in Russian</i> V. L. Berkovits, V. P. Ulin, G. T. Iluridze, T. A. Minashvili, K. D. Davitadze, A. V. Gigineishvili, P. J. Kervalishvili	247-250
Graphene technologies in biosensing I. Gotsiridze, T. Talebifar	251-256
Defect nanostructure, inelastic properties of SiO ₂ , radiation sutured hydrogels and automated system “KERN–DP” of anisotropy processing A. P. Onanko, M. P. Kulish, O. P. Dmytrenko, G. T. Prodayvoda, S. A. Vyzhva, Y. A. Onanko	257-266

**Selected Papers of the ICANM 2016: International Conference & Exhibition on
Advanced & Nano Materials, August 1 – 3, 2016, Montreal, Quebec, Canada**

Performance of a surface plasmon resonance-
based electro-optic light modulator

F. Z. Benkabou, M. Chikhi, H. Hamam 267-274

Functional design of electrolytic biosensor

D. M. G. Preethichandra, E. M. I. M. Ekanayake, M. Onoda 275-286

Science History Pages

Some aspects of development of solid
State physics in Georgia – *in Russian*

V. Kvachadze 287-304

A NEW ROUTE TO SYNTHESIZE CONTROLLED-SIZE MMn_2O_4 -
TYPE TRANSITION METAL (M = Cd, Zn, Cu) NANOMANGANITES

L. Kótai^{1,2}, P. Németh¹, T. Kocsis¹, I. E. Sajó³, T. Pasinszki⁴,
M. A. Szilágyi², R. Kant⁵, R. P. Pawar⁶, P. K. Sharma⁷

¹ Institute of Materials & Environmental Chemistry
Research Center for Natural Sciences
Hungarian Academy of Sciences
Budapest, Hungary

kotail@eurchembull.com

² Deuton – X Ltd. (H – 2030)

Érd, Hungary

³ János Szentagothai Research Center
University of Pecs

Pecs, Hungary

⁴ Institute of Chemistry
Eötvös Lorand University
Budapest, Hungary

⁵ X-ray Crystallography Laboratory
Post-Graduate Department of Physics & Electronics
University of Jammu
Jammu, Tawi, India

⁶ Department of Chemistry
Deogiri College
Aurangabad, Maharashtra, India

⁷ Department of Chemistry
Jain Narain Vyas University
Jodhpur, Rajasthan, India

Accepted July 5, 2016

1. Introduction

Spinel-type transition metal manganites (MMn_2O_4) are widely used materials in various field of chemistry and technology, for example $CdMn_2O_4$ is applied as sensors in NO_x or CH_3SH detection [1 – 3], $ZnMn_2O_4$ is known as catalysts in hydrocarbon processing [4 – 7], and $CuMn_2O_4$ is used as catalyst in oxidation of methane [8] or exhaust gases [9 – 13]. The known classical routes to obtain MMn_2O_4 -type spinels are based on high temperature (> 500 °C) solid phase reactions of various precursors [14, 15]. These methods produce crystalline products in micrometer size. In order to obtain amorphous or highly defective nanosized spinel catalysts with superior activity, we developed a new low-temperature reaction route. Our spinel preparation is based on the solid phase quasi-intramolecular redox reactions of complexes consisting of cations with reducing ligands and oxidizing anions. Inorganic complexes

containing the reducing ammonia ligand and the oxidizing permanganate anion, such as tetraammine metal (II) permanganates $[\text{M}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Cu}$) that possess hydrogen bonds between the ligand and anion, were proved to be the best candidates for the quasi-intramolecular redox reaction route [16 – 19].

2. Experimental part

2.0 g $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was dissolved in 10 ml water at room temperature and the solution was cooled to 5 °C, 5.2 ml, 5 °C and 40 % aq. NaMnO_4 was added, and the mixture was cooled to 2 °C in an ice bath, which took 16 min. The product was collected on a glass filter and dried in the dark for 24 h. The yield was 2.7 g (90.3 %).

2.6 g $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in a mixture of 40 ml of 25 % aq. NH_3 solution and 60 ml water at room temperature, the mixture was cooled in an ice bath to 5 °C, and 5.2 ml, 5 °C and 40 % aq. NaMnO_4 was added. The mixture was cooled to +2 °C, which took 10 min. The product was collected in a glass filter and dried in the dark for 24 h. The yield was 3.7 g (87.0 %).

2.3 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in a mixture of 40 ml 25 % aq. NH_3 solution and 60 ml water at room temperature. The mixture was cooled to 5 °C in an ice bath and 5.2 ml, 5 °C and 40 % aq. NaMnO_4 was added. The new mixture cooled to 2 °C, which took 13 min. The product was collected in a glass filter and dried in the dark for 24 h. The yield was 2.9 g (97.7 %).

1.0 g of transition metal ammine complex was mixed at room temperature with the appropriate solvent (CHCl_3 in case of Cu-complex, and CCl_4 in case of Zn and Cd complexes). The mixture was slowly heated until refluxing the solvent, and the heating was continuing for 1 h. The solid was collected on a glass filter, the brown solids were washed thoroughly with distilled water until the filtrate became colorless (the undecomposed permanganate causes purple color of filtrate). Prolonged heating (2 – 4 h) resulted in almost quantitative yield in all three cases.

The purity and composition of the ammine complexes and the thermal decomposition products were checked by ICP elemental analysis, XRD and IR spectrometric studies. Solid state IR spectra were recorded with a Biorad-Digilab FTS45 FT IR spectrometer in the 4000 – 400 cm^{-1} region as nujol mulls at room temperature. X-ray powder diffraction measurements were performed with a Philips PW1050 Bragg–Brentano parafocusing goniometer, equipped with a secondary beam graphite monochromator and proportional counter; scans were recorded in step mode by using $\text{CuK}\alpha$ radiation at 40 kV and 35 mA tube powder. For TEM studies, the samples were crushed under ethanol and deposited onto copper grids covered by carbon supporting films. TEM data were acquired with a MORGAGNI 268D TEM (100 kV; W filament, top-entry; point-resolution = 0.5 nm). The transition metal content of the compounds (Cd, Cu, Zn and Mn) was determined by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometric measurements with an Atomscan 25 (Thermo Jarrel Ash) spectrometer.

3. Results and discussion

Generally, permanganates and inorganic ammine complexes decompose easily with oxygen and stepwise ammonia evolution, however, transition metal ammine complexes

containing oxidizing anions (permanganate, perchlorate) decompose typically explosively upon heating [16] due to exothermic self-accelerating redox reactions.

The key parameters that occur and control the formation of manganites are the following:

- 1) the presence of a reactive hydrogen bond between the reducing ligand and the oxidizing anion, which ensures a possibility of a redox reaction between the anion and ligand even below the decomposition temperature of the complex cation or the permanganate anion;
- 2) low temperature to avoid the decomposition of the complex cation and the oxidizing anion; and
- 3) the presence of an effective heat absorbing media to remove the evolved exothermic reaction heat in order to prevent the sample from local overheating and thus the heat-induced self-accelerating decomposition.

The first condition can be determined from crystal structure data and the second and third can be ensured by using an inert liquid heat absorbing media, such as chlorinated hydrocarbons, and using low decomposition temperature. In order to avoid heat-induced self-accelerated decomposition and explosion of precursors (the decomposition reactions are strongly exothermic), the temperature of the reaction mixture has to be kept at a constant value during the all process. If the decomposition temperature is selected to be the same as the boiling point of the solvent, the evaporation heat of the solvent can absorb the exothermic reaction heat and the temperature of the mixture cannot be increased until complete solvent evaporation. Using excess solvent and adjusting the boiling point of the solvent by using vacuum, the selected decomposition temperature can easily be adjusted.

The tetraamminemetal (II) permanganates are hardly characterized compounds and the known preparative methods are either very complicated or provide very low yield [16]. In order to use these compounds as precursors, first a new effective and convenient synthesis method had to be developed. It was found that the reaction of tetraamminemetal(II) sulphates and concentrated sodium permanganate (40 %) solution produced the expected compounds in 85 – 90 % yields if a temperature gradient of 5/2 °C was used.

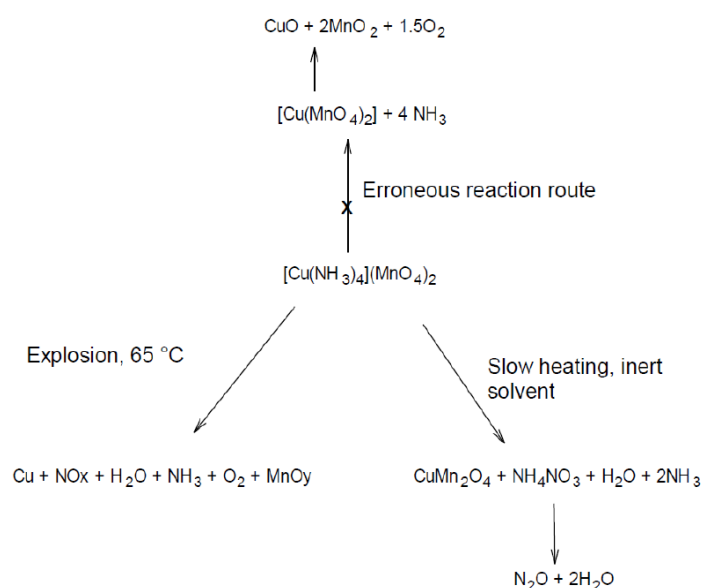


Figure 1. General decomposition characteristics of precursors shown for copper (II) complex.

The precursor complexes were characterized as easily exploding compounds; upon heating, ammonia oxidation products (nitrogen oxides and water) and lower valence manganese oxides formed [16]. Since the thermal behaviour of these complexes are similar, and their thermal behaviour and decomposition characteristics are key parameters in the preparation of transition metal spinel nanoparticles, the general decomposition characteristics of these materials are shown for the copper (II) complex as an example (**Figure 1**).

Kótai. et al. found the former data [20] about thermal decomposition of tetraamminecopper (II) permanganate by stepwise losing ammonia and oxygen evolution was erroneous [17]. Therefore, we selected (or tried) a new method to prepare $CuMn_2O_4$ spinel from the precursor tetraamminecopper (II) permanganate.

Tetraamminecopper (II) permanganate is described as a purple crystalline compound, which decomposes with explosion at ~ 65 °C. Diluting it with inert material (alumina) and applying a very low heating rate (0.2 °C / min), the decomposition takes place at ~ 80 °C and results in two moles of ammonia and one mole of water loss, but without oxygen evolution [16, 17]. This reaction route leads to the formation of amorphous $CuMn_2O_4$ and NH_4NO_3 . However, the products cannot be separated from the alumina diluent, therefore we used carbon tetrachloride as heat-absorbing media.

4. Characterization of nanosized manganites

The transition metal manganites ($M = Zn, Cd, Cu$) formed as a result of the quasi-intramolecular redox reaction of tetraamminemetal (II) permanganates. The reactions were almost stoichiometric, during prolonged heating (2 h) had high yields (above 95 %) and the products were amorphous. The TEM picture of the product formed in the reaction in an intermediate stage shows the residual crystalline precursor embedded into the amorphous matrix (**Figure 2**).

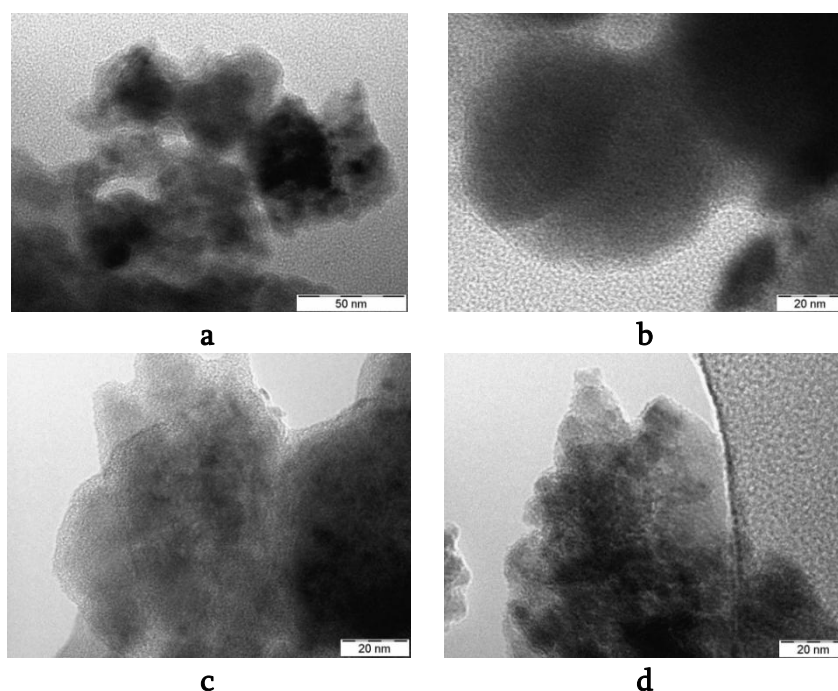


Figure 2. a – d: TEM pictures of the amorphous reaction product ($CuMn_2O_4$) with embedded precursor crystals.

The formation of the amorphous phase is the consequence of the mechanism of the reactions. During decomposition the heavy atoms (transition metals and Mn) of the precursor tetraamminecopper (II) permanganate loose their ammonia ligands. As a result, the coordination sphere of metals is destroyed and the material is no longer crystalline. Heating induces the rearrangement of oxygen around metals and the formation of crystalline spinel. Its size can be controlled with the heating temperature. For example, the size of the crystallites at 230 C° was found to be 2 nm, whereas heating at 500 °C resulted in 100 nm size crystallites (Figure 3).

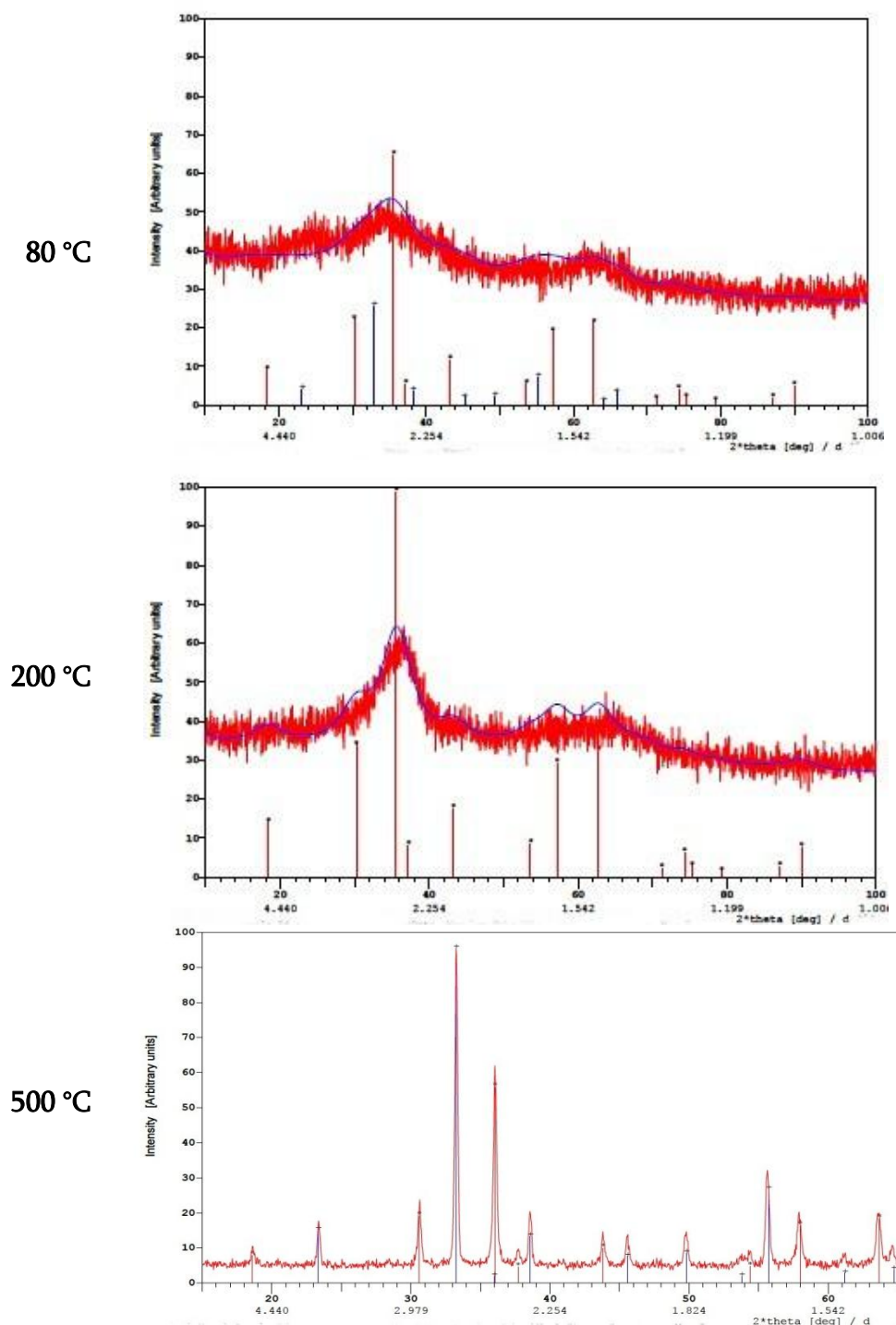


Figure 3. XRD of amorphous (80 °C), nanosize (200 °C), and crystalline (500 °C) CuMn_2O_4 .

The reaction route is general, similar result was found in case of bis(pyridine)silver (I) permanganate, where the redox reaction center had also a hydrogen bond between the α -CH of one of the pyridines and permanganate oxygen, while the other pyridine ligand liberated without oxidation in the decomposition reaction of $[\text{Ag py}_2]\text{MnO}_4$ [21].

5. Conclusion

A generalized reaction route is described to prepare nanosize spinel-type transition metal manganites with controlled thermal treatment of amminemetal permanganates in a heat-absorbing liquid media at boiling point of the solvent. The size of manganites is controlled with a secondary thermal treatment of the primary amorphous product at a given temperature.

References

1. S. Kading, S. Jakobs, U. Guth. *Ionics*, 2003, 9, 151.
2. N. Miura, G. Lu, N. Yamazoe. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143, 1334.
3. X. Chu, J. Tamaki. *Denki Kagakkai Sensa Kenkyukai B*, 2001, 17, 309.
4. Y. Sakata, C. A. van Tol-Koutstaal, V. Ponec. *J. Catal.*, 1997, 169, 13.
5. I. V. Kryslova, G. N. Pirogova, M. N. Panich. *Russ. Chem. Bull.*, 1997, 46, 1543.
6. Y. Hui, H. Yang, Y. Lu, N. Li, B. Li. *J. Power Sources*, 1996, 62, 223.
7. A. Maltha, S. C. van Wermeskeren, B. Brunet, V. Ponec. *J. Mol. Catal.*, 1994, 93, 305.
8. P. Mungse, G. Saravanan, T. Uchiyama, M. Nishibori, Y. Teraoka, S. Rayalu, N. Labhsetwar. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 313, 19634.
9. H. G. Lintz, K. Wittstock. *Catal. Today*, 1996, 29, 457.
10. A. F. Restovic, J. L. Gautier. *J. Braz. Chem. Soc.*, 1994, 5, 223.
11. B. L. Zheng, X. C. He, X. G. Yan. *Xiamen Daxue Xuebao (Ziran Kexueban)*, 1995, 34, 214.
12. P. A. Wright, S. Natarajan, J. N. Thomas, P. L. Gai Boyes. *Chem. Mater.*, 1992, 4, 1053.
13. P. Porta, G. Moretti, M. Musicanti, A. Nardella. *Solid State Ionics*, 1993, 63-65, 257.
14. G. Rienacker, K. Werner. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1964, 327, 275.
15. G. Rienacker, K. Werner. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1964, 327, 281.
16. L. Kótai, I. Gacs, I. E. Sajo, P. K. Sharma, K. K. Banerji. *Trends Inorg. Chem.*, 2009, 11, 25.
17. L. Kótai, K. K. Banerji, I. E. Sajo, J. Kristof, B. Sreedhar, S. Holly, G. Keresztury, A. Rockenbauer. *Helv. Chim. Acta*, 2002, 85, 2316.
18. I. E. Sajo, L. Kótai, G. Keresztury, I. Gacs, G. Pokol, J. Kristof, B. Soptrayanov, V. M. Petrusevski, D. Timpu, P. K. Sharma. *Helv. Chim. Acta*, 2008, 91, 1646.
19. L. Kótai, I. E. Sajo, E. Jakab, G. Keresztury, C. S. Németh, I. Gacs, A. Menyhárd, J. Kristóf, L. Hajba, V. M. Petrusevski, V. Ivanovski, D. Timpu, P. K. Sharma. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 2012, 658, 177.
20. N. Seferiadis, E. Dubler, H. R. Oswald. *Acta Cryst. C.*, 1986, 42, 942.
21. L. Kotai, J. Fodor, E. Jakab, I. E. Sajo, P. Szabo, F. Lónyi, J. Valyon, I. Gacs, G. Argay, K. K. Banerji. *Transit. Metal. Chem.*, 2006, 31, 30.

Consider δ thickness of the plate to be extremely small, and the origin of the reference frame to be selected in its center.

Assume now the plane, E -polarized EM wave incidents at the plate from right-hand side ($X > 0$), having only vertical E_z component of the electric field, given as follows:

$$E_z = E_0 e^{i(kX + \omega t)}, \quad (1)$$

E_0 being the given amplitude, while $k = 2\pi/\lambda$, where λ is the wavelength in vacuum, and ω is the circular frequency of the field (further $e^{i\omega t}$ time multiplier will be excluded) [1].

The electric field strength E_{1z} in the wave reflected from the plate is presented in the standard way:

$$E_{1z} = k^2 \Pi_{1z} + \frac{\partial^2 \Pi_{1z}}{\partial Z^2}. \quad (2)$$

Here Π_{1z} is Hertz's function given as follows:

$$\Pi_{1z} = C \int_{-a/2}^{a/2} \int_{-b/2}^{b/2} J(Y', Z') \frac{e^{-ikR}}{R} dY' dZ', \quad (3)$$

$$C = 1/4\pi i \omega \epsilon_0,$$

a and b are width and height of the plate respectively,

$$R = \sqrt{X^2 + (Y - Y')^2 + (Z - Z')^2}, \quad (4)$$

X, Y, Z are the coordinates of M point of observation outside the plate, while Y' and Z' are the transverse and vertical coordinates of M' point arbitrary selected at the plate, and R being the distance between M and M' points. $J(Y', Z')$ is the current density arising at the surface of the plate, being the source of E_{1z} field scattered by the plate [2].

2. Formulation of the problem

The problem consists in detection of the structure of the scattered E_{1z} field in any M point of space, as the function of X, Y, Z coordinates, and reception of the equation for the surface current arising on the plate. Here should be satisfied the zero boundary conditions, listed below:

$$E_{1z'} + E_{2z''} = 0, \text{ at the surface of the plate, when } X = \delta, Y = Y'', Z = Z'', \quad (5)$$

Z and Z'' being the coordinates of arbitrary M'' point at the surface of the plate.

3. The theory

The boundary conditions (5) may be written down as follows:

$$\frac{\partial^2 \Pi_{1z}^{(s)}}{\partial Z^2} + k^2 \Pi_{1z}^{(s)} = -E_0 e^{ik\delta/2}, \quad k\delta/2 \ll 1. \quad (6)$$

Here, due to (3)

$$\Pi_{1z}^{(s)} = C \int_{-a/2}^{a/2} \int_{-b/2}^{b/2} J(Y', Z') \frac{e^{-ikr_{R_s}}}{R_s} dY' dZ', \quad (7)$$

$$R_s = \sqrt{(\delta/2)^2 + (Y'' - Y')^2 + (Z'' - Z')^2}. \quad (8)$$

The general solution of the differential equation (6) is

$$\Pi_{1z}^{(s)} = -\frac{E_0}{k^2} + A(Y'') \cos kZ'' + B(Y'') \sin k|Z''|, \quad (9)$$

where A and B are integration constants. Equating expressions (7) and (9) we get

$$C \int_{-a/2}^{a/2} \int_{-b/2}^{b/2} J(Y', Z') \frac{e^{-ik\sqrt{(\delta/2)^2 + (Y'' - Y')^2 + (Z'' - Z')^2}}}{\sqrt{(\delta/2)^2 + (Y'' - Y')^2 + (Z'' - Z')^2}} dY' dZ' =$$

$$= -\frac{E_0}{k^2} + A \cos kZ'' + B \sin k|Z''|. \quad (10)$$

This is the fundamental, two-dimensional integral equation of our problem, where the unknown function $J(Y', Z')$ should be determined, being the surface density of the axial current arising at the plate [3]. Let us multiply and divide by k the left side of this integral equation and then overwrite it as follows:

$$\int_{-a/2}^{a/2} \int_{-b/2}^{b/2} J(Y', Z') K(Y' - Y'', Z' - Z'') dY' dZ' = F(Y'', Z''), \quad (11)$$

$$K(Y'' - Y', Z'' - Z') = kC \frac{e^{-ik\sqrt{(\delta/2)^2 + (Y' - Y'')^2 + (Z' - Z'')^2}}}{\sqrt{(\delta/2)^2 + (Y' - Y'')^2 + (Z' - Z'')^2}}, \quad (12)$$

$$F(Y'', Z'') = -\frac{E_0}{k^2} + A(Y'') \cos kZ'' + B(Y'') \sin k|Z''|. \quad (13)$$

The expression (12) represents the kernel of the integral equation; in M' point its value is

$$K(\theta, 0) = \frac{e^{-ik\delta/2}}{k\delta/2}$$

or

$$|K(\theta, 0)| = 2/k\delta \gg 1,$$

and, due to it, it has very high peak. In this case it belongs to the class of δ -like functions and may be presented in an approximate way

$$K(Y' - Y'', Z' - Z'') = Q\delta(Y' - Y'', Z' - Z''), \quad (14)$$

where Q being the normalizing multiple.

Inserting (14) into (11) yields

$$QJ(Y'', Z'') = -M + A(Y'') \cos kZ'' + B(Y'') \sin k|Z''| \quad M < E_0/k^2. \quad (15)$$

$A(Y'')$ and $B(Y'')$ functions have to be determined. For this purpose let us apply two conditions: the value of the axial current at upper and lower ends of the plate should be zero, i.e. $J(Y'', \pm b/2) = 0$, and we arrive to the following equation

$$\begin{aligned} A(Y'') \cos \beta + B(Y'') \sin \beta &= M, \\ \beta &= kb/2 = \pi b/\lambda. \end{aligned} \quad (16)$$

Another equation connecting $A(Y'')$ and $B(Y'')$ coefficients may be received due to the following consideration: assume in (15) $Z'' = 0$, then yields

$$QJ(Y'', 0) = -M + A(Y'') \quad \text{or} \quad A(Y'') = M + QJ(Y'', 0). \quad (17)$$

$J(Y'', 0)$ represents the dependence of the axial current on the transversal y -coordinate in the midline of the plate along Y -axis in $-a/2 \leq Y'' \leq a/2$ range. This dependence should be exactly the same as for diffraction of E -polarized wave at the thin metal stripe. The exact value of this current should be [4]:

$$\begin{aligned} J(Y'', 0) &= \frac{K(\alpha)}{\pi Z_0} \left\{ \pi [\delta(\alpha + kY'') + \delta(\alpha - kY'')] + \frac{1}{\sqrt{\alpha^2 - k^2 Y''^2}} \right\}, \\ K(\alpha) &= \frac{2}{H_0^{(1)}(\alpha) - J_0(\alpha/2) H_0^{(1)}(\alpha/2)}, \quad \alpha = \frac{ka}{2}, \quad Z_0 = 120\pi \Omega. \end{aligned} \quad (18)$$

The equation (18) should be inserted into the right-hand-side of (17) and, thus, the value of $A(Y'')$ function will be determined unambiguously. Then, we easily determine $B(Y'')$ from (16) as well.

Finally, for the axial current arising at the surface of the plate from (15) we get

$$\begin{aligned} J(Y'', Z'') &= -M + M \cos kZ'' - Q \cos kZ'' J(Y, 0) + \sin kZ'' Q \cot \beta J(Y'', 0) + \\ &+ M \sin k|Z''| \frac{1 - \cos \beta}{\sin \beta}. \end{aligned} \quad (19)$$

By no means, this expression satisfies $J(Y', \pm b/2) = 0$ condition.

References

1. L. A. Vainstein. *Electromagnetic Waves*. 1988, Moscow, PH – ACT. – *in Russian*
2. F. G. Bogdanov, G. Sh. Kevanishvili. *Diffraction of EM Waves on Periodic Gratings and Waveguide Discontinuities*. 1994, Tbilisi, PH “Samshoblo”. – *in Russian*
3. G. Sh. Kevanishvili, K. V. Kotetishvili, G. G. Chikhladze, A. B. Asanidze, Z. G. Sikmashvili, V. D. Meladze. On the electromagnetic compatibility of dipole antenna. *Georg. Eng. News*, 2009, 2, 7-17.
4. G. G. Chikhladze, G. Sh. Kevanishvili, I. G. Kevanishvili, G. G. Mushkudiani. Scattering of EM waves on double-period grating formed of passive dipoles. *Georg. Eng. News*, 2014, 3, 23-35.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫХ
МЕТОДОВ АНАЛИЗА БИООБРАЗЦОВ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
ФЕНОЛО-ФАРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ ДЛЯ ИХ УПАКОВКИ**

Н. В. Багдавадзе, М. А. Коломийцев

Институт физики им. Э. Андроникашвили
Тбилисский Государственный университет им. И. Джавахишвили
Тбилиси, Грузия
Nanuli.bagdavadze@yahoo.com

Принята 21 декабря 2015 года

Аннотация

Показана возможность использования феноло-формальдегидной смолы (ФФС) для придания сыпучим и порошкообразным сухим остаткам биоматериалов строгой геометрической формы, механической прочности и радиационной стойкости при облучении флюенсом нейтронов 10^{19} н / см² и температурой 350 °С. Предложенная технология позволяет удалить поверхностные загрязнения не затрагивая основной элемент.

Подготовка образцов биоматериалов для инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) на эпитеpmальных нейтронах реактора непосредственно связана с точностью результатов эксперимента. Это положение обусловлено существенной зависимостью селективности метода от эффекта замедления нейтронов в материалах образца и упаковки в процессе облучения резонансными и быстрыми нейтронами. Ввиду того, что водородосодержащие вещества являются наилучшими замедлителями нейтронов, а биоматериалы содержат 70 – 80 % влаги, высушивание до постоянного веса следует принять обязательным условием подготовки биообразцов для этого метода. Однако, эта процедура должна проводиться при температуре не превышающей 50 – 60 °С, так как исследования зависимости потерь микро- и макроэлементов от температуры нагрева образцов показали, что, начиная со 100 °С и выше, до 1000 °С составляют от 10 до 80 % для элементов Na и Zn из обезвоженных порошковых биообразцов (см. **Рисунок 1**).

Для определения потерь поправок с массой 50 – 100 мг засыпали в кварцевую ампулу $\varnothing = 4$ и $h = 40$ мм и нагревали в калориметре с интервалом от 100 до 1100 °С. Экспозиция в указанных экспериментальных точках составляла 2 ч, потери определяли путем измерения активности радионуклидов до и после нагрева. Было установлено, что для исследуемого вида образцов основная доля наблюдаемых потерь приходит на спекание вещества образца со стенками кварцевой ампулы при температуре 500 °С. Нагрев образцов до более высоких значений температуры, приводит к озолению и сопровождается характерными для этого процесса потерями [1].

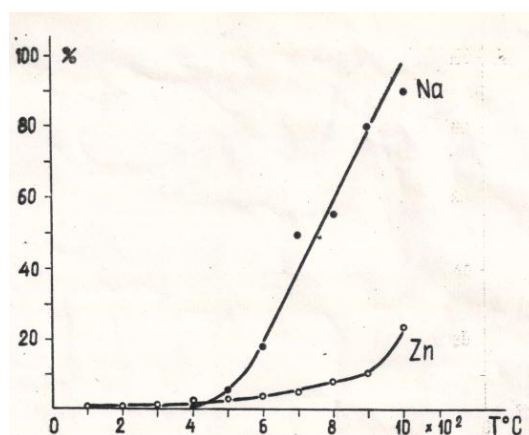


Рисунок 1. Кривые зависимости потерь макро- и микрокомпонентов биоматериалов от нагрева анализируемого вещества

В последующих исследованиях лиофильно высушенные пробы биоматериалов [2] растирали в гомогенный порошок, который при достаточном количестве исследуемого препарата либо прессовали в таблетки, либо засыпали в миниатюрные контейнеры объемом 0.1 – 0.3 см³, либо полимеризовали с помощью феноло-формальдегидной смолы (ФФС) связывающего в зависимости от условий эксперимента и используемых доз облучения. При этом, особенно, важной характеристикой следует считать чистоту упаковочного материала, так как непосредственный контакт с исследуемым веществом может стать источником загрязнения анализируемыми элементами и причиной существенных ошибок. В материалах – кварце, алюминии и полиэтилене, обычно употребляемых в ИНАА, загрязнения являются результатом технологических процессов получения и обработки, и носят характер механических примесей, распределенных неравномерно, со значительным перепадом концентраций от участка к участку. Исследование элементного состава этих материалов показало, что индуцируемые в результате нейтронного облучения в кварце, алюминии и полиэтилене радионуклиды ²⁴Na, ⁴²K, ³⁷Cl, ⁸²Br, ³²P и ⁵⁶Mn создают высокий фон γ -излучения, на котором не могут быть измерены сигналы от образцов без переупаковки, а также ввиду того, что являются источниками загрязнения при попадании осколков. Результаты анализа примесных элементов в упаковочных материалах, деминерализованной воде, сахарозе (используемых в биохимических процедурах получения препаратов субклеточных компонентов, нуклеиновых кислот и т.п.) и фильтровальной беззольной бумаге приводятся в **Таблице 1**.

Таблица 1. Содержание следовых количеств элементов в материалах упаковки и реактивах г / г, г / мл.

	Na	K	Mo	Cu	As	Br	Mo	Cd	Sb
Кварц	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$
Алюминий						$1 \cdot 10^{-7}$		$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-9}$
Полиэтилен	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$		$5 \cdot 10^{-7}$		$5 \cdot 10^{-7}$			$5 \cdot 10^{-9}$
Фильтровальная бумага беззольная	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-10}$
Деминерализ						$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-9}$
Сахароза					$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-9}$

Применение интегральных доз облучения $10^{17} - 10^{19}$ н / см² повышает требования к радиационной и термической устойчивости упаковочного материала. Отсутствие универсального материала, который одновременно обладал бы всеми необходимыми для ИНАА ядерно-физическими свойствами – низким сечением радиационного захвата, механической, термической и радиационной стойкостью, высокой степенью чистоты, легкостью в обработке и экономичностью, осложняет выбор. Отличающиеся чистотой полиэтилен и тефлон не устойчивы к нейтронному облучению большими дозами, а радиационностойкие алюминий и кварц не обладают столь высокой степенью чистоты; полиэтилен, по сравнению с кварцем и алюминием является более эффективным замедлителем при одинаковых толщинах замедляющих слоев, фактор замедления для перечисленных материалов, соответственно, равен 1, 1 и 30 [3]. Исходя из сказанного, выбор проводился в зависимости от используемых доз облучения, вида и количества экспериментального материала. Для порошкообразных малых навесок 10 – 30 мг образцов при облучении с охлаждением применяли полиэтиленовые контейнеры, для таблетированных – алюминиевые фольги и кварцевые ампулы [4].

Следует отметить, что ручной способ приготовления образцов не отвечает современным требованиям экспрессности и стандартизации процесса анализа. Кроме того, он трудоемок, как уже отмечалось, характеризуется опасностью загрязнения или потери анализируемого вещества. Изыскание нового способа приготовления образцов, который позволил бы устранить ошибки субъективного характера, обеспечил высокую точность и производительность анализов, представляется весьма важной проблемой.

Проведены исследования, которые ставили целью изучение возможности применения ФФС в качестве упаковочного материала образцов биоматериалов для ИНАА на реакторных нейтронах.

Строгая геометрическая форма и высокая механическая прочность образцов, сохраняющаяся после облучения интегральными потоками нейтронов на уровне $10^{17} - 10^{19}$ н / см² является важным условием, выполнение которого, в известной мере, определяет точность результатов, получаемых при помощи активационного метода анализа, в особенности, его инструментальных вариантов.

В настоящем исследовании была поставлена цель – обеспечить строгую геометрическую форму, механическую прочность и радиационную стойкость порошкообразным биологическим материалам путем их связывания при помощи высокомолекулярного вещества.

Почти все биоматериалы, анализируемые активационными методами, имеют ионную или полярную природу, поэтому для их связывания в прочный компаунд целесообразно применить полярный полимер. Нами, для этой цели была использована ФФС. Выбор ФФС был обусловлен, кроме ее популярности, в основном, еще и следующими причинами: упомянутый резол легко сохраняется в спиртовых растворах; хорошо смешивается с любыми материалами и смачивает их; после удаления спирта и отвердевания при 80 – 100 °С до состояния резита дает высокопрочные компаунды при малом содержании резола 2 – 30 %; отвердевшая ФФС обладает высокой радиационной стойкостью в спектре быстрых (1 – 10 МэВ) нейтронов и дозах 10^{19} н / см². Кроме этого, в лабораторных условиях нетрудно синтезировать ФФС, обладающую гораздо более высокой активационной чистотой, нежели все известные полимерные и упаковочные материалы.

В качестве исследуемого материала был выбран препарат печени крысы. Образцы, связанные при помощи ФФС в компаунды высокой прочности, представляли собой таблетки весом 150 мг, которые состояли из 100 мг препарата и 50 мг ФФС, контрольные образцы – 100 мг того же препарата в кварцевой ампуле. Образцы, на основе ФФС имели стеклообразный вид и сохраняли исходную геометрическую форму и прочность при облучении интегральными потоками нейтронов на уровне 10^{19} н / см^2 . При этом, в зоне облучения интенсивность по тепловым нейтронам составляла $(4.6 \pm 0.8) \cdot 10^{13}$ н / см^2 с, интегральная (по энергиям) интенсивность быстрых нейтронов $(8.0 \pm 2.1) \cdot 10^{12}$ н / см^2 с. Изученные образцы были облучены интегральным потоком $3 \cdot 10^{18}$ н / см^2 в расчете на тепловые нейтроны. Длина контейнера с образцами составляла 10 см. В результате измерения была внесена поправка для приведения образцов к одинаковому потоку (по известному распределению потока нейтронов в обучающем канале вдоль длины образца). Температура в зоне облучения не превышала 200 °С. Потери веса при радиолитозе составляли – для контрольных образцов 15 %, для образцов с ФФС 4 %. На **Рисунках 2а и 2б**) показаны γ -спектры образцов препарата печени: а) для образцов без упаковочного материала и и б) для образца-таблетки на основе ФФС.

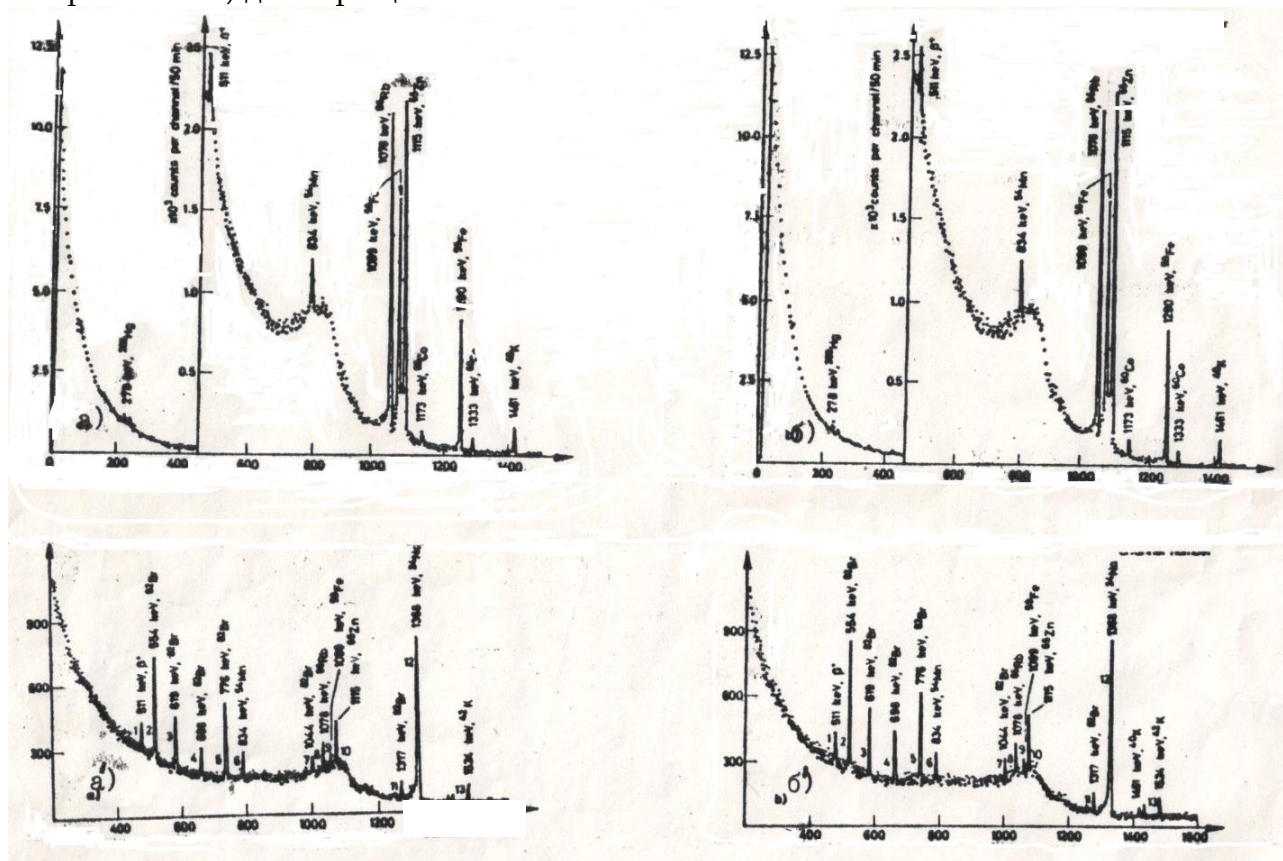


Рисунок 2. Гамма-спектры биообразцов с упаковкой на основе ФФС и без упаковки для анализа долгоживущих и короткоживущих радионуклидов.

Как видно, γ -спектры практически полностью совпадают, т.е. количество долгоживущих нуклидов, образующихся из ФФС, содержащейся в таблетке, практически не влияет на результат анализа исследуемого образца. Для установления возможности анализа тех же образцов по продуктам активации с меньшим T они были измерены через 150 ч после облучения (**Рисунки 2а и 2б**). На этих γ -спектрах пронумерованы все фотопики, высота которых превышает 60 – 80 импульсов за 10 мин. В работе не ставилась

цель однозначно идентифицировать фотопики по их принадлежности к нуклидам, однако, было сделано предположение, что фотопики одинаковых энергий на спектрах обоих образцов имеют одинаковую природу. Для пронумерованных пиков было вычислено отношение A_6 / A_a где A_a – активность препарата в пике без связующего, A_6 – активность препарата в форме таблетки с ФФС. Результаты этих вычислений смотрите в **Таблице 2**.

Таблица 2. Соотношение фотопиков одинаковой энергии в образцах препарата печени (а) и того же препарата в виде таблетки с ФФС (б).

№	Энергия, МэВ	Нуклид	Активность фотопика (а), отн. ед.	Активность фотопика (б), отн. ед.	A_6 / A_a	%
1	0.511	-	44	44	1.00	-
2	0.554	^{82}Br	150	196	1.31	31
3	0.610	^{82}Br	75	97	1.29	29
4	0.700	^{82}Br	37	50	1.35	35
5	0.780	^{82}Br	104	137	1.32	32
6	0.835	^{55}Mn	38	38	1.00	-
7	1.044	^{82}Br	18	23	1.28	28
8	1.078	^{86}Rb	38	40	1.05	5
9	1.099	^{59}Fe	16	17	1.06	6
10	1.115	^{65}Zn	65	63	0.97	3
11	1.320	^{60}Co	25	31	1.24	24
12	1.370	^{24}Na	750	756	1.01	1
13	1.520	^{42}K	26	27	1.04	4

Как видно, из этих фотопиков, кроме тех, которые соответствуют ^{82}Br отношение $A_6 / A_a = 1 + \delta$, причем лежит в пределах погрешности определения активности равному примерно 5 %.

Из данных **Таблицы 2** следует, что либо содержание Br в ФФС сравнимо с его содержанием в препарате печени, либо ФФС препятствует улетучиванию этого элемента в условиях облучения. Далее показано, что ФФС препятствует улетучиванию Br из образца.

В образцах органического происхождения возможны неконтролируемые потери Br, что неоднократно подчеркивалось многими авторами [5]. Некоторые из них считают, что процесс может приводить к полному искажению картины по содержанию галлоида. В связи с этим было подробно изучено поведение Br в образцах, содержащих ФФС в качестве связующего [6].

Было показано, что содержание Br в синтезированной ФФС равно $8 \cdot 10^{-9}$ г / г смолы, т.е. в таблетке-образце, содержащем 50 мг ФФС, введено с полимером $4 \cdot 10^{-10}$ г Br. С другой стороны, в 100 мг препарата печени, связанного в этом образце, содержится $7 \cdot 10^{-4}$ г Br. Таким образом, примесный Br составляет менее, чем 10^{-4} % от определяемого количества, следовательно, наличие ФФС в образце не является причиной завышения результатов (см. **Таблицу 2**). Очевидна «удерживающая» роль ФФС по отношению к улетучиванию брома при окислительно-восстановительных процессах, инициированных радиацией и нагревом образцов.

Отношение $A_6 / A_a = 0.75$ для брома в препарате печени свидетельствует, что в описанных условиях облучения потери брома не ниже 25 %.

Для определения полноты удержания брома при помощи ФФС были изготовлены образцы, каждый из которых содержал 50 мг полимера и 10^{-5} г Br, связанного в органическом веществе (бромтимоловом синем). Образцы на основе ФФС прогревались при температурах от 100 до 300 °С через каждые 25 ° в течение 5 ч. Для каждой температуры было взято по три параллельных образца. Контрольные образцы, как обычно, представляли собой осадки в кварцевых ампулах. Все образцы облучались в одном контейнере. Результаты, полученные при этом, приведены в **Таблице 3**.

Таблица 3. Определение Br в прогретых при разных температурах образцах, содержащих бромтимоловый синий.

№	Тип образца	Температура нагрева, °С	Найденное Количество (по 3 образцам), 10^{-5} г	Максимальное Отклонение Результата от среднего, %
1	В ампуле	100	2.35	30
2		150	2.0	60
3		200	0.7	100
4	ФФС	100	3.0	5
5		125	2.95	3
6		150	3.05	3
7		175	3.02	3
8		200	3.0	5
9		250	2.6	30
10		300	1.4	80
11		350	0.5	150

Полученные данные позволяют сделать вывод, что в интервале температур до 200°С при облучении органических образцов в виде таблеток с ФФС неконтролируемые потери Br не имеют места. По-видимому, такое явление можно объяснить химическим взаимодействием ароматических ядер ФФС с элементарным Br, образующимся при радиолизе. После связывания Br с ФФС его отщепление становится менее вероятным вследствие высокой радиационной стойкости ароматической структуры, а также благодаря тому обстоятельству, что полимер стекловиден – диффузия Br сквозь толщу полимера протекает медленно и вероятность его захвата до выхода на поверхность образца велика.

В отличие от используемых обычно для ИНАА сыпучих образцов, таблетки с ФФС легко могут быть очищены от поверхностных загрязнений, внесенных в процессе подготовки образца к облучению. Источником загрязнений могут быть материалы упаковки и часто используемые Al и Si (из кварца).

Возможность удаления поверхностных загрязнений была изучена на примере двух образцов: 1) таблеток ФФС, содержащих в объеме Co, с Cd поверхностным загрязнением; 2) таблетки ФФС, содержащей в объеме Au, «запачканной» с поверхности алюминиевой фольгой.

На **Рисунке 3** кривая 1 показывает уменьшение поверхностного загрязнения таблетки с радионуклидом ^{115}Cd при кипячении в растворе 1 г / л трилона В; кривая 1 – постоянство активности внедренного радионуклида ^{60}Co при этом. Кривые 2 и 2'

выражают ту же закономерность для поверхностного загрязнения ^{24}Na и внедренного ^{198}Au ароматических ядер ФФС с элементарным Br, образующемся при радиолизе.

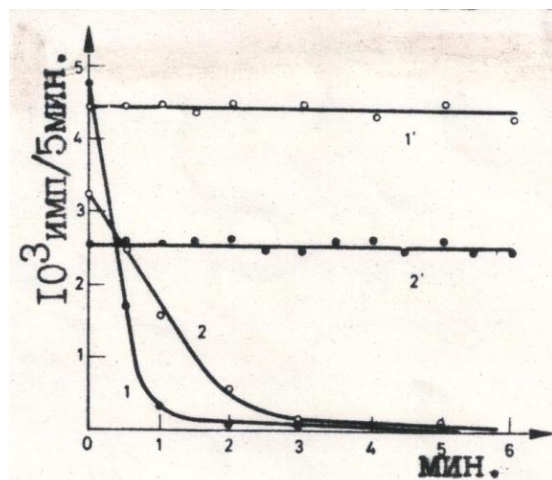


Рисунок 3. Кинетика удаления поверхностного загрязнения образцов, приготовленных на основе ФФС.

После облучения в нейтронном поле, образцы измерялись в следующей последовательности: 1) без какой-либо очистки; 2) после протирания ватным тампоном, смоченным спиртом; 3) после кипячения в течение 1 – 2 мин в различных растворах, содержащих либо кислоту, либо комплексообразователь, либо неактивный нуклидный носитель. Результаты показывают, что после протирания спиртом, большая часть загрязнения снимается, а остаток легко удаляется кипячением.

Установлено, что оптимальными моющими растворами для удаления поверхностных загрязнений являются: 1) для снятия нуклидов Cd – 1 г / л трилона Б; 2) для снятия ^{24}Na , образовавшегося по ядерной реакции $^{27}\text{Al} (n, \alpha)^{24}\text{Na}$ – 1 г / л трилона Б + 5 г / л NaCl₂.

В оптимальном растворе была изучена кинетика удаления примеси, а также установлено минимальное время, обеспечивающее достаточную степень очистки. Параллельно определялось количество элемента, распределенного в объеме таблетки из ФФС. Установлено, что при практически полном удалении поверхностного загрязнения основной элемент не затрагивается (**Рисунок 3**).

Проведенные исследования показывают, что ФФС, полученная в лаборатории по специальной технологии, может быть использована для придания образцам сыпучих материалов высокой механической прочности и строгой геометрической формы.

В отличие от обычных образцов органических Br-содержащих веществ, в образцах на основе ФФС не имеют место неконтролируемые потери Br при облучении в спектре нейтронов с энергией частиц от тепловых до 10 МэВ до температуры 350 °С.

Образцы с ФФС могут быть очищены от поверхностных загрязнений, внесенных в процессе подготовки к облучению, например, из широко используемых в качестве материалов упаковки Al и Cd. Показано, что основные (определяемые) элементы при этом не затрагиваются.

Для уменьшения эффекта замедления образцами с ФФС при резонансном облучении желателен использование предельно достаточного количества смолы, порядка 50 мг, соизмеримого с массой эталонов сравнения на такой же основе.

Ссылки

1. G. H. Morrison. Elemental trace analysis of biological materials. CRC Critical Rev. Anal. Chem., 1979, 11, 287-320.
2. Л. М. Мосулишвили, Н. Е. Кучава, Н. И. Шония. О термической стабильности синтетических стандартных образцов для ИНАА биоматериалов. Сообщ. АН ГССР, 1982, 107, 501-503.
3. Л. М. Мосулишвили, Н. Е. Харабадзе, А. И. Белокобыльский. Применение адсорбционного конденсационного способа лиофилизации в активационном анализе биологических материалов. Сообщ. АН ГССР, 1980, 98, 685-688.
4. Э. Л. Андроникашвили, Л. М. Мосулишвили, Л. К. Ткешелашвили, Н. В. Багдавадзе. Применение нейтронно-активационного анализа в экспериментальной онкологии. В сб.: II Совещание по использованию новых ядерно-физических методов для решения научнотехнических и народнохозяйственных задач. 1976, Дубна, 127-147.
5. R. Bolt, J. Kerrol. Effect of Radiation on Organic Materials. 1965, Moscow, Atomizdat.
6. М. А. Kolomiytsev, V. Yu. Dundua, N. V. Pachulia, N. V. Bagdavdze. The use of phenoloformaldegide resin binding for sample preparation in activation analysis. J. Rad. Chem., 1974, 22, 95-102.

**СИНТЕТИЧЕСКИЕ МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЕ ЭТАЛОНЫ
СРАВНЕНИЯ ДЛЯ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО НЕЙТРОННО
-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА БИОЛОГИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ НА ЭПИТЕРМАЛЬНЫХ НЕЙТРОНАХ РЕАКТОРА**

Н. В. Багдавадзе, М. А. Коломийцев

Институт физики им. Э. Андроникашвили
Тбилисский Государственный университет им. И. Джавахишвили
Тбилиси, Грузия
Nanuli.bagdavadze@yahoo.com

Принята 2 марта 2016 года

Аннотация

Разработаны многоэлементные эталоны сравнения на основе феноло-формальдегидной смолы ФФС для эпитеpmального инструментального нейтронно-активационного анализа (ЭИНАА) биоматериалов с внедрением элементов с резонансными характеристиками биологического стандартного материала для ИНАА на эпитеpmальных нейтронах (БСМ-ЭН), и изучены их активационные аналитические характеристики. Особенностью предлагаемых эталонов является композиция внедренных элементов (Na, Cl, P, K, Cu, Mn, As, Br, Mo, Cd, Sb, I, Cs, W, Au, и Mg), которая представляет наиболее приближенную к действительности имитацию нуклидного состава биоматериалов, облученных в потоках эпитеpmальных нейтронов $10^{18} - 10^{19}$ н / см².

В относительном методе нейтронного активационного анализа (НАА) в качестве эталонов сравнения широко применяют существующие аттестованные международные стандарты на основе природных материалов или полоски фильтровальной бумаги, смоченные точным объемом стандартного раствора определяемого элемента. Однако, указанные биологические стандартные материалы, во-первых, не всегда доступны, а во-вторых, характеризуются рядом существенных для применения в ИНАА (инструментальный нейтронно-активационный анализ) недостатков – порошкообразны, гигроскопичны, обладают низкой термической и радиационной стойкостью, невозпроизводимы. Эталоны индивидуального изготовления на основе растворов анализируемых элементов, нанесенные на фильтровальную бумагу, характеризуются ошибками субъективного характера – не учитывают концентрацию примесных элементов фильтровальной бумаги, последняя не обладает радиационной и термической устойчивостью, необходимой в современных методах ИНАА биоматериалов.

Эти трудности вопроса эталонирования материалов для ИНАА в значительной степени снимаются с использованием синтетических эталонов на основе ФФС (феноло-формальдегидная смола). Матрица таких эталонов состоит из углерода, азота и кислорода, обладает близкими к биологическим объектам ядерно-физическими характеристиками. Возможность внедрения различных элементов в указанную матрицу таким образом, чтобы

конечная композиция представляла собой их твердый раствор в ФФС, обеспечивает идеальную гомогенность распределения микроэлементов синтетического стандарта произвольной композиции [1].

Основные этапы синтеза полимерных эталонов следующие: феноло-фармальдегидную смолу получают путем конденсации чистого фенола и формальдегида в присутствии чистого аммиака как катализатора. Все реактивы, используемые в качестве исходных для получения смолы дополнительно очищают, синтезированная резольная смола очищается от не прореагировавших мономеров и катализатора. Приготовленную по этой технологии смолу сохраняют в 50 % растворе этилового спирта. В дальнейшем резольная смола используется как инертная матрица для изготовления эталонов [2].

При изготовлении эталонов той или иной композиции в резольную смолу добавляют нужные количества внедряемых микроэлементов из стандартного раствора. После растворения «нейтронночувствительных» элементов в спиртовом растворе резола в смесь вводят добавку свежеперегнанного антрацена ($C_{14}H_{10}$), который повышает радиационную стойкость матрицы без изменения рабочих характеристик основы и улучшает качество прессования таблеток. Это достигается следующим образом: в раствор элемента-детектора в смолу вводят неактивирующий углеродный наполнитель, в качестве которого используют материал, полученный путем пиролиза высокочистой феноло-фармальдегидной смолы. Пиролиз резита производят при конечной температуре $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 ч в вакууме 10^{-2} Па. Полученный углеродный материал размельчают до размера частиц 1 – 10 мкм и используют в качестве наполнителя. Наполнитель вводят в количестве 30 – 50 вес. ч. на 100 вес.ч. смолы, содержащей элемент-детектор в нужной концентрации. Спирт отгоняют на водяной бане при давлении 50 Па и температуре $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. После отгонки растворителя смесь частично отверждают в вакууме 100 Па и температуре $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении 1 ч.

Образовавшийся наполненный резитол размалывают, механически усредняют по объему и прессуют в виде таблеток толщиной 1 см. Таблетки окончательно отверждают, выдерживая их при температуре $100 - 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении 24 ч. Описываемые таблетки сохраняют высокую механическую прочность и температурную устойчивость после облучения в потоках нейтронов, равных 10^{19} н / cm^2 и температуре $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вместе с тем, имеют ряд важных для ИНАА характеристик – строгую геометрическую форму, стекловидную поверхность, очищаемую от поверхностных загрязнений с использованием химических реагентов, характеризуются гомогенностью распределения в них внедренных элементов и способностью удержания летучих компонентов при нагреве. Опыт использования синтетических эталонов показывает, что они удобны в ИНАА, проводимом в массовых масштабах, так как легко воспроизводимы в произвольных композициях и количествах и стандартизуемы [3]. Перечисленные свойства ФФС вместе с высокой степенью чистоты легли в основу синтеза специальных моно- и многоэлементных эталонов сравнения для ИНАА биологических материалов на тепловых и эпитеpmальных нейтронах реактора. Особенностью описываемых нами многоэлементных эталонов является определенная композиция состава, которая соответствует элементам, наиболее удачно идентифицируемым при облучении биообразцов эпитеpmальными нейтронами. Ввиду того, что ФФС ранее не использовали для аналогичной композиции и цели, нами был проведен ряд исследований, касающихся характеристик указанных эталонов при облучении в потоках эпитеpmальных нейтронов.

При оценке целесообразности использования синтетических эталонов сравнения при эпитеpмальном инструментальном нейтpонно-активационном анализе (ЭИНАА) биоматериалов дополнительно к тем, которые были изложены ранее в работе [4] и касались удерживающей и других способностей ФФС, были изучены наиболее важные характеристики для относительного количественного ИНАА – это ошибки, вносимые использованием указанных эталонов в результаты анализа за счет собственных примесей ФФС, гомогенность распределения внедряемых элементов в эталонах, относительная ошибка воспроизведения в них внедряемых элементов и относительная ошибка результатов анализа реальных образцов.

Одной из основных проблем изготовления синтетических эталонов сравнения является удовлетворительная чистота ее основы, при которой содержание собственных примесей смолы не оказывается источником существенных систематических ошибок. Исследование количественного содержания примесей ФФС ставили целью установление наличия примесей аналогичных внедряемым, а также других элементов, представляющих помехи в анализе и оценке вносимых ими ошибок. Для этой цели образцы ФФС были изготовлены в виде специальных таблеток диаметром 12 мм, толщиной 4 мм и весом 500 мг, и анализировались в различных, для отдельных идентифицируемых примесей, оптимальных режимах.

Таблица 1. Содержание собственных примесей в ФФС, использованной в качестве основы синтезированных эталонов сравнения.

Элемент	Содержание примеси, г / г ФФС	% примеси от внедренного
Na	$2.35 \cdot 10^{-7}$	0.1
Cl	$3.55 \cdot 10^{-5}$	1.6
P	$5.11 \cdot 10^{-6}$	2.4
K	$4.36 \cdot 10^{-5}$	1.8
Sc	$1.75 \cdot 10^{-9}$	0.1
Cu	$2.77 \cdot 10^{-7}$	1.3
Mn	$2.50 \cdot 10^{-7}$	1.2
Fe	$3.85 \cdot 10^{-6}$	1.3
Co	$1.81 \cdot 10^{-10}$	0.1
Zn	$2.65 \cdot 10^{-9}$	0.02
As	$1.14 \cdot 10^{-8}$	0.5
Rb	$6.50 \cdot 10^{-8}$	0.2
Br	$5.87 \cdot 10^{-9}$	0.3
Mo	$3.53 \cdot 10^{-8}$	0.7
Sb	$2.15 \cdot 10^{-10}$	1.0
I	$0.90 \cdot 10^{-8}$	0.4
Cs	$2.26 \cdot 10^{-9}$	0.2
W	$1.95 \cdot 10^{-8}$	0.1
Au	$2.20 \cdot 10^{-11}$	1.0

Таблица 2. Относительная ошибка воспроизведения концентраций внедренных элементов в синтетических эталонах биологический стандартного материала для ИНАА на эпитеpmальных нейтронах); число измерений $n = 6$ г / г.

Элемент	$X \pm x$	Относительная ошибка, %
Na	$(2.09 \pm 0.06) \cdot 10^{-4}$	3.0
Cl	$(0.22 \pm 0.01) \cdot 10^{-2}$	5.0
K	$(0.23 \pm 0.007) \cdot 10^{-2}$	3.0
As	$(2.09 \pm 0.06) \cdot 10^{-6}$	3.0
Br	$(2.07 \pm 0.02) \cdot 10^{-6}$	1.0
Mo	$(2.03 \pm 0.10) \cdot 10^{-6}$	5.0
Cd	$(1.05 \pm 0.06) \cdot 10^{-5}$	6.0
I	$(2.09 \pm 0.13) \cdot 10^{-6}$	6.5
Cs	$(1.05 \pm 0.10) \cdot 10^{-6}$	10.0
W	$(2.09 \pm 0.04) \cdot 10^{-6}$	2.0
Au	$(2.09 \pm 0.20) \cdot 10^{-9}$	10.0

Для определения Na, K, Cl, W и Mo ФФС облучали в течение 2 ч; для определения примеси Br и As облучение проводилось в течение 10 ч, а высвечивание – в течение суток. Наиболее долгоживущие радионуклиды – Fe, Co, Zn, Rb, Sc и Cs были идентифицированы при 100 ч облучении и 50 ч высвечивании, время измерения во всех случаях составляло 10 – 60 мин. В **Таблице 1** приводятся результаты определения примесных элементов в ФФС, рассчитанные в г / г смолы, которые показывают, что содержание примесей составляет 0.1 – 5 % от внедренных. Обнаруживаемые в смоле следы радионуклидов Na, Cl, P, Br и Mn ввиду низкого уровня содержания не представляют опасности в качественной идентификации аналитических радионуклидов.

В **Таблице 2** показана относительная ошибка воспроизведения концентраций внедренных элементов в синтетических эталонах биологический стандартный материал для ИНАА на эпитеpmальных нейтронах (БСМ–ЭН).

В **Таблица 3** представлены результаты ЭИНАА-определения содержания внедренных элементов в синтетических эталонах БСМ–ЭН.

Исследование гамма-спектров широкого класса биологических материалов, облученных в потоках эпитеpmальных нейтронов реактора $10^{18} - 10^{19}$ н / см² показали, что наиболее приближенная к действительности имитация нуклидного состава биоматериалов может быть получена с помощью композиции, составленной макро- и микроэлементами Na, Cl, P, K, Cu, Mn, As, Br, Mo, Cd, Sb, I, Cs, W и Au в концентрациях, близких к их естественному содержанию в различных биосистемах.

Однако, принимая во внимание сложность гамма-спектров подобных композиций, концентрации некоторых элементов были подобраны таким образом, чтобы устранить интерференционные помехи.

Таблица 3. Результаты ЭИНАА определения содержания внедренных элементов в синтетических эталонах БСМ-ЭН по Boven's Kale (1), Bovine Liver (NBS SRM-1577) (2), Animal Muscle (IAEA H-4) (3) и SNR-1 (4) мкг / г.

Элемент	БСМ-ЭН, $X \pm x$	$X \pm x$ ($n = 6$)	x / X , 100 %	$ \Delta $	R	$ \Delta \cdot 100 \%$ $X(\text{ист.})$	$\leq M \leq$
Br	20.7 ± 1.50	15.2 ± 1.8	12	5.3	0.62	26	7.4 ≤ M ≤ 23.0
		23.0 ± 2.56	11	2.3	0.20	11	11.8 ≤ M ≤ 35.0
		18.2 ± 1.47	8	2.5	0.46	11	11.85 ≤ M ≤ 24.55
		22.0 ± 5.0	22.7	1.3	0.17	6	18.3 ≤ M ≤ 25.7
Mo	2.03 ± 0.10	2.75 ± 0.29	1.1	0.7	0.27	30	1.95 ≤ M ≤ 4.45
		1.14 ± 0.07	9	0.9	0.70	14	0.9 ≤ M ≤ 2.0
		1.70 ± 0.2	11	0.33	0.44	16	0.84 ≤ M ≤ 2.56
		18.50 ± 4.0	21	2.4	0.33	11	15.55 ≤ M ≤ 21.48
Cd	10.5 ± 0.60	11.2 ± 0.41	3.6	0.7	0.73	6	6.9 ≤ M ≤ 15.5
		7.0 ± 0.95	11	3.5	0.9	33	2.6 ≤ M ≤ 11.3
		9.2 ± 0.36	4.0	1.3	0.9	12	7.6 ≤ M ≤ 10.8
Sb	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.001	8.4	0.003	0.8	15	0.020 ≤ M ≤ 0.060
		0.024 ± 0.002	9	0.004	0.5	20	0.016 ≤ M ≤ 0.032
		0.013 ± 0.002	5.5	0.007	0.8	35	0.024 ≤ M ≤ 0.041
		0.230 ± 0.006	27	0.002	0.0	9	0.018 ≤ M ≤ 0.028
I	2.09 ± 0.04	1.92 ± 0.12	6.2	0.17	0.4	9	1.87 ≤ M ≤ 1.97
		1.60 ± 0.16	10	0.50	0.8	23	0.90 ≤ M ≤ 2.30
Cs	1.05 ± 0.10	1.20 ± 0.04	3.8	0.15	0.9	12	1.03 ≤ M ≤ 1.37
		0.75 ± 0.12	17	0.30	0.7	28	0.25 ≤ M ≤ 1.25
		1.50 ± 0.12	8	0.45	1.1	42	1.00 ≤ M ≤ 2.20
Au	2.09 ± 0.20	1.5 ± 0.32	2.3	0.6	0.9	28	0.40 ≤ M ≤ 1.14
		1.5 ± 0.27	18	0.3	0.9	15	1.90 ≤ M ≤ 4.10
		2.7 ± 0.09	3.5	0.7	2.4	33	2.64 ≤ M ≤ 8.37
		1.6 ± 0.35	22	0.4	0.7	20	1.58 ≤ M ≤ 1.62
Na	2.09 ± 0.06	2.31 ± 0.08	3.5	0.22	0.7	10	2.64 ≤ M ≤ 1.96
		1.60 ± 0.60	4	0.50	0.2	24	1.35 ≤ M ≤ 1.65
		2.20 ± 0.02	1	0.11	1.5	5	2.11 ≤ M ≤ 2.29
As	2.09 ± 0.15	1.9 ± 0.4	21	0.19	0.1	9	2.6 ≤ M ≤ 2.2

Подбором оптимальных концентраций внедренных элементов в синтезированных эталонах было достигнуто удовлетворительное разрешение гамма-линий с энергиями 554, 559 и 564 КэВ от радионуклидов обычно не разрешаемых в спектрах биоматериалов с применением гамма-спектроскопии высокого разрешения.

Ссылки

1. Т. С. Амбарданашвили, Н. В. Багдавадзе, В. Ю. Дундуа, Г. И. Кикнадзе, М. А. Коломийцев. Способ изготовления активационных детекторов нейтронов. Авт. свид.. СССР № 3481109.
2. Н. В. Багдавадзе. Инструментальный нейтронный активационный анализ некоторых микроэлементов в биологических материалах с использованием резонансных и быстрых нейтронов ядерного реактора. В сб.: Тезисы докладов IV Всесоюзного совещания по активационному анализу. 1977, Тбилиси, 282-282.
3. Н. В. Багдавадзе. Применение резонансной активации в элементном анализе биоматериалов. В сб.: Ядерно-физические методы элементного анализа в биологии и медицине. 1980, 49-57.
4. Л. М. Мосулишвили, Н. В. Багдавадзе, А. И. Белокобыльский. Исследование содержания кадмия в опухолевых тканях и нуклеиновых кислотах методом ИНАА на эпитеpmальных нейтронах. В сб.: Тезисы докладов I Всесоюзного биофизического съезда. 1982, 235-235.

სინთეზური მრავალეფემენტური სტანდარტული
ნიმუშის შემადგენლობა რეზონანსული
ნეიტრონულ-აქტივაციური ანალიზისათვის

ნ. ვ. ბაღდავაძე, მ. ა. კოლომიცევი

ე. ანდრონიკაშვილის ფიზიკის ინსტიტუტი
ი. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
თბილისი, საქართველო
Nanuli.bagdavadze@yahoo.com

მიღებულია 2016 წლის 2 მარტს

ანოტაცია

შემოთავაზებულია სტანდარტული ნიმუშის შემადგენლობა რეზონანსული ნეიტრონ-აქტივაციური ანალიზისათვის, რომელიც შეიცავს ფენოლფორმალდეჰიდური ფისის ფუძეს და ნეიტრონების შთანთქმის მიმართ მგრძობიარე რეზონანსული განივი კვთების მქონე ელემენტებს. ეს შემადგენლობა იმითაა განსხვავებული, რომ ნეიტრონულად მგრძობიარე ელემენტების სახით ის შეიცავს იოდს, სტიბიუმს, ბრომს, სპილენძს, კადმიუმს, ცეზიუმს, ვოლფრამს, მოლიბდენს, ნატრიუმს, დარიშხანს, ოქროსა და ვერცხლს 10^{-2} – 10^{-7} მას. %-ის ოდენობით.

შემოთავაზებულია სტანდარტული ნიმუშის შემადგენლობა, რომელიც წარმოადგენს ნეიტრონულად მგრძობიარე ელემენტების მყარ ხსნარს ფენოლფორმალდეჰიდური ფისის ფუძეზე, შეყვანილს ელემენტების თანაბარი განაწილებით. სტანდარტული ნიმუში გამოიყენება მცირე დაშლის ნახევარპერიოდის მქონე ელემენტების მასური წილის ზუსტი განსაზღვრისათვის რეზონანსული ნეიტრონ-აქტივაციური ანალიზის მეთოდით რეზონანსული ზეკადმიური ნეიტრონებით დასხივებისას.

ფუძეში შეყვანილი ელემენტების რაოდენობრივი თანაფარდობები ისეა შერჩეული, რომ ყველა რადიონუკლიდის საანალიზო პიკები ადვილად გარჩევადია, გამორიცხულია სუპერპოზიციას, ეკრანირებასა და ინტერფერენციასთან დკავშირებული პრობლემების წარმოქმნა.

შემოთავაზებული სტანდარტული ნიმუშები საშუალებას გვაძლევს განვსაზღვროთ მცირე დაშლის ნახევარპერიოდის მქონე ელემენტების მასური წილი ბიოლოგიურ მასალებში რეზონანსული ზეკადმიური ნეიტრონებით დასხივებით, რისთვისაც არ არის საჭირო დასხივების შემდგომ “დაყოვნების” ხანგრძლივი პერიოდი, ნიმუშები ფაქტობრივად შეიძლება გაიზომოს დასხივებისთანავე, როგორც კვლევიითი, ისე – გამოყენებითი მიზნებისათვის.

ცნობილია საერთაშორისო ეტალონები, მიღებული ბუნებრივი მცენარეული და ცხოველური მასალებისაგან, როგორცაა ზღვის კომბოსტო, სხვადასხვა მცენარეის ფოთლები, ბოსტნეულის ფხვნილი, ხარის ღვიძლი და სხვა.

ბუნებრივი მასალებისგან დამზადებულ ეტალონებს ახასიათებს მთელი რიგი ნაკლოვანებები: ატესტირების პროცესი რთული და ძვირადღირებულია; მათ არა აქვთ გარკვეული გეომეტრიული ფორმა, ფხვნილოვანია და მოითხოვს სპეციალურ შეფუთვას; არაჰომოგენურია და ჰომოგენიზებისათვის საჭიროა ფხვნილის მექანიკური მორევა; ჰიგროსკოპულია; შეიცავს ელემენტების ზღვრულ რაოდენობას; შეუძლებელია რომელიმე საკვლევი ელემენტის მასური წილის ვარიირება; არასტაბილურია, რადგანაც დროთა განმავლობაში ბიოლოგიური ფუძე ბერდება; ხასიათდება დაბალი თერმო- და რადიაციული მდგრადობით, რის გამოც შესაძლებელია აქროლადი ელემენტების არაკონტროლირებადი დანაკარგი; არაკვლავწარმოებადია.

შემოთავაზებული სტანდარტული ნიმუშის ტექნიკურ გადაწყვეტასთან ახლო მდგომ ეტალონებს წარმოადგენს მცენარეული მასალებისა და ძვლის ქსოვილის ელემენტური შემადგენლობის იმიტატორები ნეიტრონულ-აქტივაციური ანალიზისათვის ფენოლფორმალდეჰიდური ფისის ფუზეზე [1, 2]. ეს იმიტატორები შედგება ფენოლ-ფორმალდეჰიდური ფისისა და მასში შეყვანილი ნეიტრონული მგრძობიარობის მქონე ელემენტებისაგან. ფენოლფორმალდეჰიდური ფისის ქიმიური შემადგენლობა (ნახშირბადი – 76.2, წყალბადი – 5.9 და ჟანგბადი – 17.9 %) ახლოსაა მცენარეული და ცხოველური ნიმუშების მაკროსკოპულ შემადგენლობასთან.

ფენოლფორმალდეჰიდური ფისის საფუძველზე შექმნილ ეტალონებში მიკროელემენტების კონცენტრაციები შერჩეულია იმგვარად, რომ, ერთი მხრივ, ეტალონებში შექმნილი კონცენტრაციები თანაზომადი იყოს მცენარეული და ცხოველური ობიექტების ნიმუშებში შემავალი ელემენტების კონცენტრაციებთან და, მეორე მხრივ, ფუძეში (ფენოლფორმალდეჰიდურ ფისში) შეყვანილი თითოეული ელემენტის ანალიზური ხაზი ადვილად გარჩევადი იყოს თანამედროვე ნახევარგამტარული სპექტრომეტრებით.

აღნიშნული იმიტატორებით სტანდარტული ნიმუშების მიღების მეთოდის განხორციელებისას ამზადებენ ნარევს ფენოლფორმალდეჰიდური რეზოლური ფისის სპირტის ხნარისა და ფუძეში შესაყვანი საჭირო ელემენტების სხვადასხვა ქიმიური ფორმის შენაერთთან და გამხსნელთან. ნარევს გადადენით აცილებენ გამხსნელს, მისგან ვაკუუმისა და ტემპერატურის საშუალებით იღებენ რეზიტოლს, ამზადებენ ფხვნილს, წნეხავენ ტაბლეტებს, რომლებსაც შემდგომ ამყარებენ ტემპერატურული ზემოქმედებით.

მოცემული იმიტატორების და ასევე ბუნებრივი მცენარეული და ცხოველური მასალებისაგან დამზადებული სტანდარტული ნიმუშების დასხივებისას ადგილი აქვს გამა-სპექტრში ანალიზური პიკის სუპერპოზიციის პრობლემას. თანამედროვე ნახევარგამტარული დეტექტორებით ელემენტების რაოდენობრივი განსაზღვრა, ანალიზური ხაზების ენერგიათა სიახლოვის დროს, ხდება საკმაოდ დიდი ცდომილებით, რაც გამოწვეულია ერთი ელემენტის ანალიზური ხაზის გავლენით მეორე ელემენტის საანალიზო ხაზზე. ადგილი აქვს საანალიზო ხაზების ინტერფერენციას – ერთი ელემენტის საანალიზო ხაზის გაძლიერებას ან შესუსტებას მეორე ელემენტის ანალიზური ხაზის გავლენით. მაგალითად, Sb-124-ისა (602 კეე) და Cs-134-ის (604 კეე) განსაზღვრა ხდება დიდი ცდომილებით, აუცილებელია გავითვალისწინოთ ერთი ელემენტის წვლილი მეორე ელემენტის საანალიზო ხაზზე. ამიტომ საჭიროა ისინი სტანდარტულ ნიმუშებში ავიღოთ გარკვეული რაოდენობრივი თანაფარდობით.

გარდა აღნიშნულისა, მოცემული იმიტატორები და მცენარეული და ცხოველური მასალებისაგან დამზადებული სტანდარტული ნიმუშები გათვალისწინებულია ბიომასალების სითბური ნეიტრონებით აქტივაციისათვისაც.

ცნობილია, რომ სითბური ნეიტრონებით ნიმუშების დასხივებისას უპირატესად აქტიურდება მატრიცული და სითბური ნეიტრონებისათვის მნიშვნელოვანი სიდიდის განივი კვეთის მქონე ელემენტები, მაგალითად, ნატრიუმი, კადმიუმი, მანგანუმი, ბრომი და სხვა ელემენტები, რომელთა ფონზეც შეუძლებელია თანამედროვე γ -სპექტრომეტრული გაზომვების ჩატარება. ანალიტიკური რადიონუკლიდების იდენტიფიკაცია შესაძლებელია მხოლოდ ხელისშემშლელი აქტივობის დაშლის შემდეგ, რასაც დაახლოებით 10 – 25 დღე სჭირდება. ამ დროის განმავლობაში კი იშლება აგრეთვე ბევრი საკვლევი ელემენტის რადიონუკლიდიც და ანალიტიკური მეთოდის შესაძლებლობები არსებითად იზღუდება; ის გამოიყენება მხოლოდ დაშლის ხანგრძლივი ნახევარპერიოდის მქონე ელემენტებისათვის, როგორცაა: კობალტი, რკინა, თუთია და სხვა.

ამ გამოკვლევის მიზანს წარმოადგენს ზემოთ ჩამოთვლილი ნაკლოვანებების აღმოფხვრა, კერძოდ, ენერგიების მიხედვით ახლო მდგომი ელემენტების რაოდენობრივი განსაზღვრის სიზუსტის უზრუნველყოფა და მცირე დაშლის ნახევარპერიოდის მქონე ელემენტების შემცველობის განსაზღვრის შესაძლებლობა.

ცხრილი 1. ნეიტრონებისადმი მგრძობიარე ელემენტების კონცენტრაცია ფუძეში.

ელემენტი	კონცენტრაცია, %
ოქრო	$(1 - 5) \cdot 10^{-7}$
დარიშხანი	$(1 - 5) \cdot 10^{-4}$
ვერცხლი	$(1 - 5) \cdot 10^{-5}$
იოდი	$(1 - 5) \cdot 10^{-4}$
სტიბიუმი	$(1 - 5) \cdot 10^{-6}$
ბრომი	$(1 - 5) \cdot 10^{-4}$
სპილენძი	$(1 - 5) \cdot 10^{-2}$
ქლორი	$(1 - 5) \cdot 10^{-1}$
კადმიუმი	0.1 – 1.0
ცეზიუმი	$(1 - 5) \cdot 10^{-3}$
ვოლფრამი	$(1 - 5) \cdot 10^{-4}$
მოლიბდენი	$(1 - 5) \cdot 10^{-4}$
ნატრიუმი	$(1 - 5) \cdot 10^{-2}$
კალიუმი	0.1 – 1.0

დასახულ მიზანს შეიძლება მივაღწიოთ იმით, რომ ნეიტრონულად მგრძობიარე ელემენტები ფუძეში – ფენოლოფორმალდეჰიდურ რეზოლურ ფისში – შევიყვანოთ ისეთი რაოდენობით, რომელიც უზრუნველყოფს ყველა ანალიზური პიკის ინტენსივობის თანაბარ მნიშვნელობას, გამორიცხავს მათი ინტერფერენციის, ეკრანირებისა და სუპერპოზიციის პრობლემებს. შესაძლებელი ხდება მცირე დაშლის ნახევარპერიოდის მქონე ელემენტების ზუსტი რაოდენობრივი განსაზღვრა. ყოველივე ეს კი მიიღწევა რეზონანსული აქტივაციური ანალიზით, რომელიც განხორციელდება რეზონანსული, ზეკადმიუმური ენერგიის მქონე ნეიტრონებით დასხივებისას, რის

შედეგადაც უპირატესად აქტიურდებიან ის ელემენტები, რომელთაც გააჩნია მალე რეზონანსული კვეთი $\sigma_{\text{რეზ.}} / \sigma_{\text{სითბ.}}$. ასეთ ელემენტებს წარმოადგენენ Au, As, Ag, I, Sb, Cu, Cl, Mo, Br, Cd, Cs, W, Na, K და სხვა. დასახული მიზანი მიიღწევა იმ შემთხვევაში, როდესაც ნეიტრონებისადმი მგრძობიარე ელემენტებს ფუძეში შეიყვანენ იმ რაოდენობრივი თანაფარდობით, როგორც მოცემულია ცხრილში 1.

ექსპერიმენტულად დადგენილია, რომ ზუსტი ანალიზისათვის, ე.ი. გამა-სპექტრში საანალიზო ხაზების ინტერფერენციისა და სუპერპოზიციის პრობლემის გამორიცხვისათვის, მცირე დაშლის ნახევარპერიოდის მქონე რადიონუკლიდების ნეიტრონულ-აქტივაციური ანალიზის ჩატარება რეზონანსული ზეკადმიუმური ნეიტრონებით მიზანშეწონილია იმ შემთხვევაში, როცა სტანდარტული ნიმუში შეიცავს ინგრედიენტებს მოცემული რაოდენობრივი შეფარდებით.

შემოთავაზებული სტანდარტული ნიმუში შეიცავს ელემენტებს, რომლებიც კარგად ჩანან თანამედროვე γ -სპექტრომეტრით ბიოლოგიური ნიმუშების რეზონანსული ზეკადმიუმური ნეიტრონებით დასხივების დროს. მოცემული ელემენტების ანალიტიკური რადიონუკლიდებით Mo-99, Ag-110, Cd-115, Sb-124, Sb-122, I-126, Cz-134, W-187, Au-198, Na-24, Cu-64, Cu-66, Ai-76 და Br-82, γ -სპექტრომეტრული გაზომვებით დადგენილია, რომ მათი ანალიტიკური ხაზები არ განიცდის ინტერფერენციას, ეკრანირებასა და სუპერპოზიციას, რაც უზრუნველყოფს სტანდარტში შეყვანილი ელემენტების განსაზღვრის შესაძლებლობას მაღალი სიზუსტით.

აღნიშნული შედგენილობის სტანდარტული ნიმუშები შეიძლება მივიღოთ საავტორო მოწმობებში [1, 2] აღწერილი მეთოდით.

აღნიშნული შედგენილობის სტანდარტულ ნიმუშში ნაჩვენებია ქვედა ზღვარზე ნაკლები კონცენტრაციით ნეიტრონულად მგრძობიარე ელემენტების შეყვანა ფენოლოფორმალდეჰიდურ რეზოლურ ფისში არაა მიზანშეწონილი. ელემენტის კონცენტრაციის ქვედა ზღვარი შემოსაზღვრულია სტატისტიკური ცდომილების სიდიდით. მინიმალური კონცენტრაციის სიდიდე შესაბამისობაში უნდა იყოს ანალიზური ფოტოპიკების ინტენსივობის ქვედა ზღვართან, რომლის სიდიდეც არის 100 იმპულსი. კონცენტრაციის ზედა ზღვარი სტატისტიკური ცდომილებით არ შემოსაზღვრება. ის გამოწვეულია ანალიზური ფოტოპიკების დიდი ინტენსივობის შემთხვევაში სპექტრომეტრული სისტემის გადატვირთვის ეფექტით. ნეიტრონების მიმართ მგრძობიარე ელემენტების კონცენტრაციის ნაჩვენებია ზღვრების შემთხვევაში ყველა ფოტოპიკების ინტენსივობის მნიშვნელობები დაახლოებით ერთნაირია და მათი ინტერფერენცია გამორიცხულია.

სტანდარტული ნიმუშების გასხვისება და გაზომვა ნახევარგამტარულ დეტექტორზე ხდება შემდეგი პირობების დაცვით:

1. ნიმუშის მასა : 20– 50 მგ;
2. რეზონანსული ნეიტრონების ფლიუენსი: 10^{11} ნ / მ²;
3. გასხივების ხანგრძლივობა: 100 სთ;
4. “დაყოვნების” ხანგრძლივობა: 24 სთ; და
5. ნახევარგამტარულ დეტექტორზე ექსპოზიციის ხანგრძლივობა: 15 წთ.

ასეთ პირობებში ყველა ელემენტისათვის ანალიზური ფოტოპიკების სიდიდე 100 – 1000 იმპულსია, ინტენსივობის ასეთი სიდიდის დროს კი ინტენსივობის გაზომვის ფარდობითი ცდომილება და, შესაბამისად, საანალიზო ელემენტისა, ტოლია 10 %-ის. ასეთი სტატისტიკური ცდომილება ბიოლოგიურ ობიექტებში ელემენტების

განსაზღვრისას წარმოადგენს სრულიად მისაღებ სიდიდეს. აქედან გამომდინარე ფენოლოგორმალდეჰიდურ რეზოლოურ ფისში შეყვანილი ელემენტების რაოდენობრივი თანაფალობები ოპტიმალურია.

ქვემოთ კონკრეტულ მაგალითზე აღწერილია სტანდარტული ნიმუშის მიღების მეთოდოკა.

კოლბაში ათავსებენ 98.5 გ 50 %-იან ფენოლოგორმალდეჰიდური რეზოლოური ფისის სპირტხსნარს დაწნეხვისათვის საჭირო დანამატთან და პლასტიფიკატორთან ერთად და მასში მექანიკური მორევისა და გაცხელების პირობებში შეჰყავთ წინასწარ სინთეზებული ქლორფენოლოგორმალდეჰიდური ფისის სპიტხსნარი 0.8525 გ (ქლორი 0.22 გ) რაოდენობით, შემდგომ ნარევის გაცხელებას წყვეტენ და თანმიმდევრობით უმატებენ დანარჩენი ელემენტების სპირტწყალხსნარებს. შესაყვანი ელემენტების კონცენტრაციები ხსნარში ზუსტად უნდა იყოს დადგენილი და მოცულობები, რომელიც შეჰყავთ ფუძეში, ასევე ზუსტად უნდა იქნას აღებული. ელემენტები შეჰყავთ შემდგომი თანმიმდევრობით, შემდეგი ნაერთების ხსნარების სახით: სტიბიუმი – $2 \cdot 10^{-6}$, ვერცხლი – $2 \cdot 10^{-5}$, სპილენძი – $2 \cdot 10^{-2}$, კადმიუმი – $1 \cdot 10^{-3}$, ნატრიუმი – $2 \cdot 10^{-2}$, კალიუმი – 0.23 აზოტმჟავა მარილების სახით, დარიშხანი – $2 \cdot 10^{-4}$ ორთოდარიშხანის მჟავას სახით, ბრომი – $2 \cdot 10^{-4}$, იოდი – $2 \cdot 10^{-4}$ ამონიუმის მარილების სახით, ოქრო – $2 \cdot 10^{-7}$ გახსნილი სამეფო ხსნარში და ცეზიუმი – $1 \cdot 10^{-4}$ გ კარბონატის სახით. მიღებულ ნარევის გაცხელებისას და ვაკუუმის საშუალებით აცილებენ გამხსნელს. ნარევი გადააქვთ ფაიფურის ჯამში და ტემპერატურისა და ვაკუუმის ზემოქმედებით დაჰყავთ რეზიტოლის სტადიამდე. ნარევის აცივებენ, აფხვიერებენ და წნეხენ ტაბლეტებად. მიღებული ტაბლეტები ტემპერატურის საშუალებით დაჰყავთ რეზიტის სტადიამდე.

ცხრილი 2. სტანდარტული ნიმუშების ელემენტური შემადგენლობის მაგალითი.

ელემენტი	ელემენტის შემცვლელობა, მას. %
ოქრო	$2.09 \cdot 10^{-7}$
დარიშხანი	$2.09 \cdot 10^{-4}$
ვერცხლი	$2.09 \cdot 10^{-5}$
იოდი	$2.09 \cdot 10^{-4}$
სტიბიუმი	$2.09 \cdot 10^{-6}$
ბრომი	$2.07 \cdot 10^{-4}$
სპილენძი	$2.09 \cdot 10^{-2}$
ქლორი	0.291
კადმიუმი	$1.05 \cdot 10^{-3}$
ცეზიუმი	$1.05 \cdot 10^{-4}$
ვოლფრამი	$2.09 \cdot 10^{-4}$
მოლიბდენი	$2.09 \cdot 10^{-4}$
ნატრიუმი	$2.09 \cdot 10^{-2}$
კალიუმი	0.235

აღნიშნულ მაგალითში მიღებული სტანდარტული ნიმუშების ელემენტური შემადგენლობა მოცემულია ცხრილში 2.

შემოთავაზებული სტანდარტული ნიმუშები საშუალებას იძლევა მოვახდინოთ მცირე დაშლის ნახევარპერიოდის მქონე ელემენტების ზუსტი რაოდენობრივი განსაზღვრა რეზონანსული აქტივაციური ანალიზის გამოყენებით, სადაც გამორიცხულია ეკრანირების, სუპერპოზიციის და ინტერფერენციის პრობლემები.

ცხრილი 3. კომპონენტებს შორის თანაფარდობა სტანდარტულ ნიმუშში.

კომპონენტი	კომპონენტის შემცველობა, მას. %
იოდი	$(0.1 - 5) \cdot 10^{-4}$
სტიბიუმი	$(1 - 5) \cdot 10^{-4}$
ბრომი	$(1 - 5) \cdot 10^{-4}$
სპილენძი	$(1 - 5) \cdot 10^{-2}$
კადმიუმი	$(1 - 5) \cdot 10^{-4}$
ცეზიუმი	$(1 - 5) \cdot 10^{-4}$
ვოლფრამი	$(1 - 5) \cdot 10^{-4}$
მოლიბდენი	$(1 - 5) \cdot 10^{-4}$
ნატრიუმი	$(1 - 5) \cdot 10^{-2}$
დარიშხანი	$(1 - 5) \cdot 10^{-4}$
ოქრო	$(1 - 5) \cdot 10^{-7}$
ვერცხლი	$(1 - 5) \cdot 10^{-5}$
ფენოლფორმალ-დეჰიდური ფისი	დანარჩენი

სტანდარტული ნიმუშის შემადგენლობა რეზონანსული ნეიტრონულ-აქტივაციური ანალიზისათვის, რომელიც შეიცავს ფენოლფორმალდეჰიდური ფისის ფუძეს და ნეიტრონულად მგრძობიარე, რეზონანსული კვეთების მქონე ელემენტებს [3, 4], განსხვავდება იმით, რომ ნეიტრონულად მგრძობიარე ელემენტების სახით ის შეიცავს იოდს, სტიბიუმს, ბრომს, სპილენძს, კადმიუმს, ცეზიუმს, ვოლფრამს, მოლიბდენს, ნატრიუმს, დარიშხანს, ოქროსა და ვერცხლს, კომპონენტების იმ თანაფარდობით, რომელიც მოცემულია ცხრილში 3.

დამოწმებანი

1. სსრკ საავტორო მოწმობა # 786497, 1979.
2. სსრკ საავტორო მოწმობა # 1017076, 1981.
3. ნ. ბაღდავაძე, ვ. დუნდუა, ნ. ჩიხლაძე. სტანდარტული ნიმუშის შემადგენლობა რეზონანსული ნეიტრონების ნეიტრონულ-აქტივაციური ანალიზისათვის. GEP 2002 2729B.
4. N. Bagdavadze. Synthetic multielemental samples for activation analysis. In: Science Opportunities in Georgia. 2010, Kyiv, STC U.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПО ИЗМЕНЕНИЮ МАССЫ СТАНДАРТОВ СРАВНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ В НЕЙТРОННОМ АКТИВАЦИОННОМ АНАЛИЗЕ

Н. Кучава

Институт физики им. Э. Андроникашвили
Тбилисский Государственный университет им. И. Джавахишвили
Тбилиси, Грузия
e.kuchava@mail.ru

Принята 22 апреля 2016 года

Аннотация

В работе рассмотрен вопрос об определении содержания химических элементов в исследуемом материале, с помощью относительного метода нейтронного активационного анализа (НАА). В качестве стандартов сравнения были использованы таблетки, изготовленные на основе фенолформальдегидной смолы (ФФС) и было изучено изменение их массы в зависимости от температуры.

Метод нейтронного активационного анализа (НАА) появился после открытия искусственной радиоактивности и основан на образовании радионуклидов определяемого элемента при облучении исследуемого материала нейтронами. Полученные радионуклиды химических элементов излучают характерное гамма-излучение, по энергии которого происходит идентификация, качественная и количественная оценка химических элементов в исследуемом материале. Часто используется один из его вариантов, называемый инструментальным (ИНАА), т.е. без химического разложения пробы. Возможности НАА определяются уровнем развития измерительной техники, использованием полупроводниковых детекторов и многоканальных анализаторов. Достоинством данного метода является его высокая точность и чувствительность, возможность одновременного определения большого числа химических элементов из одной навески и малое количество необходимого для анализа материала. При сравнительном методе НАА наряду с исследуемым материалом, облучению подвергается т.н. стандарт сравнения, содержащий известное количество исследуемого элемента:

$$m_x = m_{ст} \frac{A_x M_{ст}}{A_{ст} M_x}$$

где m_x и $m_{ст}$ – количество исследуемого элемента в исследуемом образце и стандарте сравнения; A_x и $A_{ст}$ – количество распадающихся ядер распад / с; M_x и $M_{ст}$ – массы исследуемого образца и стандарта сравнения, г [1].

Результаты анализов исследуемых химических элементов в биологических и геологических материалах сильно зависят от свойств используемых стандартов сравнения. Они могут быть разными в зависимости от применяемого стандарта сравнения: от гомогенности, от геометрии их облучения потоком нейтронов, от условий гамма-

спектрометрического измерения, а также от других факторов. Во многих исследовательских центрах мира для проведения НАА биологических материалов используются международные стандартные материалы естественного происхождения: Bovine Liver SRM-1577, Bowens Kale, Animal Muscle “Н-4” и др., в виде порошка. Так как они не имеют определенной формы, они оказались радиационно и термически неустойчивыми. В качестве стандартов сравнения часто использовались синтетические стандартные растворы, содержащие один или несколько химических элементов [2, 3]. До разработки методики синтетических стандартов сравнения на основе фенолформальдегидной (ФФС) резольной смолы [4], в наших экспериментах также были использованы растворы стандартов сравнения, в которых концентрации химических элементов в растворе и в образце были соизмеримыми. Однако, при использовании таких стандартов сравнения работа очень трудоемкая, требующая большой точности. Как было отмечено выше, в Институте физики (г. Тбилиси, Грузия) использовались таблетки стандартов сравнения на основе ФФС, с массой 40 – 50 мг, диаметром 5 – 6 мм. В работе [4] подробно изложена методика изготовления указанных стандартов сравнения, здесь мы отметим только то, что концентрации химических элементов в стандартах сравнения на основе ФФС сходны с их концентрациями в биологических и геологических материалах. Следует отметить, что было проведено детальное исследование на гомогенность распределения внедренных в матрицу ФФС химических элементов в виде твердого раствора, что обеспечило хорошую гомогенность во всех типах стандартов сравнения. При облучении таких стандартов сравнения в канале ЯР интегральным потоком нейтронов $10^{19} \text{ н} \cdot \text{см}^{-2}$, как при низких (ниже 0 °С), так и высоких (выше 100 °С) температурах, они сохраняют свою форму – остаются радиационноустойчивыми. Технология изготовления разноименных стандартов сравнения на основе ФФС: “0”, ССБ-1, ССБ-2 и др. одинакова, разница только во введенных в них количествах и составе химических элементов.

Таблица 1. Изменение массы (%) стандарта сравнения ССБ-1 и ССБ-2 в зависимости от температуры и времени отжига в термостате.

Температура, отжига, °С	Время отжига, ч						
	1	10	20	32	45	59	70
50	0	0	0	0	0	0	0
100	1 (0.2)	1 (0.2)	1 (0.2)	1 (0.2)	1 (0.2)	2 (0.2)	2 (.2)
150	3 (0.5)	4 (0.5)	4 (0.5)	4 (0.5)	4 (0.5)	4 (0.5)	4 (0.5)
200	5 (0.5)	5 (0.5)	5 (0.5)	5 (0.5)	5 (0.5)	5 (0.5)	5 (0.5)
250	5 (0.5)	5 (0.5)	6 (0.5)	7 (0.5)	10 (0.5)	11 (0.5)	15 (1)
300	6 (0.5)	18 (1)	25 (2)	30 (3)	37 (2)	39 (2)	40 (2)
350	13 (1)	43 (2)	62 (2)	75 (3)	86 (3)	92 (3)	93 (3)
400	47 (2)	> 95					
450	88 (2)	> 95					
500	95(3)						

Приведено среднее значение из 6 таблеток стандартов сравнения и погрешность определения среднего.

В экспериментах по выяснению изменения массы стандартов сравнения в зависимости от температуры и времени отжига в термостате, т.е. без облучения нейтронами, кроме указанных стандартов сравнения на основе ФФС, были использованы

стандарты сравнения SNR-1 [5] и “Н-4” [6]. Температуры и время отжига в лабораторных условиях выбраны так, что они близки к температурам, созданным при облучении исследуемого материала в каналах ЯР. Полученные результаты приведены в **Таблице 1**.

Как показано в **Таблице 1**, отжиг был проведен с помощью термостата при температурах: 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 °С. Такие температурные условия создаются при облучении образцов в неохлаждаемых каналах на разных мощностях ядерного реактора (ЯР). Отжиг таблеток исследуемых стандартов сравнения проводили в течение 70 часов (время близкое времени облучения в канале ЯР), с взвешиванием через 1, 10, 20, 32, 45, 59 и 70 ч отжига. Как показывает **Таблица 1**, значительное изменение массы таблеток сравнения начинается с 250 °С и достигает максимального значения при 350 °С во время 70 ч отжига. При 400 °С даже часовой отжиг уменьшает массу таблеток стандартов сравнения на половину.

В **Таблице 2** температуры и часы отжига те же, что в **Таблице 1**. Как видно из **Таблицы 2**, значительное изменение массы стандарта сравнения SNR-1 начинается с 300 °С. При 350 °С во время 70 часового отжига оно составляет 73 %, а при 500 °С часовой отжиг достаточен для изменения массы стандарта сравнения почти на 60 %.

Таблица 2. Изменение массы (%) стандарта сравнения SNR-1 в зависимости от температуры и времени отжига в термостате.

Температура отжига, °С	Время отжига, ч						
	1	10	20	32	45	59	70
50	0	0	0	0	0	0	0
100	0	0	0	0	1	1	1
150	1	2	2	2	2	2	2
200	2	2	2	2	2	2	2
250	2 (0,5)	2 (0,5)	3 (0,5)	3 (0,4)	3 (0,4)	3 (0,4)	3 (0,3)
300	6 (0,5)	7 (0,7)	10 (0,8)	13 (2)	16 (2)	18 (2)	20 (2)
350	7 (0,7)	20 (2)	40 (2)	54 (2)	60 (2)	69 (2)	73 (2)
400	17 (3)	65 (4)	90 (4)	97 (4)			
450	48 (4)	> 95					
500	59 (4)	> 95					

Приведено среднее значение из 6 таблеток стандарта сравнения и погрешность определения среднего.

Из-за того, что до 300 °С массы таблеток сравнения SNR-1 практически не меняются, в **Таблице 2** ошибки анализа оценены только для случаев 250 °С и выше.

Наряду с другими стандартами сравнения, было изучено изменение массы международного биологического стандарта сравнения под названием “Н-4”, который был получен из мышц животного.

Таблетки указанного стандарта сравнения были изготовлены из мышц в течение 48 часов лиофильно высушенной порошковой массы [6]. Полученные результаты по изменению массы стандарта сравнения “Н-4” в зависимости от увеличения температуры, приведены в **Таблице 3**. Из таблицы ясно видно, что даже 10 часовой отжиг при 300 °С приводит к уменьшению массы стандарта сравнения почти наполовину. В **Таблице 4** приведены изменение масс (%) стандартов сравнения на основе ФФС при 70 часовом отжиге в термостате и облучении в Центральном экспериментальном канале – ЦЭК.

Таблица 3. Изменение массы (%) международного биологического стандарта сравнения “Н-4” в зависимости от температуры и времени отжига в термостате.

Температура отжига, °С	Время отжига, ч						
	1	10	20	32	45	59	70
50	5(0.5)	5 (0.5)	5 (0.5)	5 (0.5)	5 (0.5)	5 (0.5)	5 (0.5)
100	6 (0,5)	6 (0.5)	7 (0.5)	7 (0.5)	8 (0.5)	8 (0.5)	9 (0.5)
150	7 (0.5)	8 (0.5)	9 (1)	10 (1)	11 (1)	12 (1)	14 (1)
200	13 (2)	18 (2)	20 (3)	22 (2)	26 (2)	28 (2)	30 (2)
250	24 (2)	36 (2)	41 (2)	47 (2)	50 (2)	52 (2)	53 (1)
300	39 (2)	45 (2)	46 (2)	50 (2)	52 (2)	54 (2)	57 (2)
350	50 (1)	60 (2)	66 (2)	71 (2)	76 (2)	80 (1)	81 (2)
400	64 (2)	70 (1)	72 (2)	80 (2)	85 (2)	90 (2)	96 (2)
450	70 (2)	80 (3)					
500	83 (2)	>95					

Приведено среднее значение из 6 таблеток международного стандарта сравнения “Н-4” и погрешность определения среднего.

Таблица 4. Изменение массы (%) стандартов сравнения при 70 часовом облучении в Центральном экспериментальном канале (ЦЭК) ЯР и отжига в термостате.

Температура стандарта сравнения при облучении в ЦЭК, °С	Изменение массы стандарта сравнения при облучении в ЦЭК, %	Температура отжига стандарта сравнения в термостате, °С	Изменение массы стандарта сравнения при отжиге в термостате, %
190	3	150	4
260	14	250	15
300	37	300	40

Как видно из **Таблицы 4**, изменение масс при облучении стандартов сравнения на основе ФФС в ЦЭК ЯР и при отжиге в термостате в экспериментах без облучения, близки друг другу.

Проведенные эксперименты по изменению массы стандартов сравнения, по нашему мнению, могут принести определенную пользу исследователям, работающим в области НАА биологических материалов и не имеющим возможности охлаждения исследуемых материалов в процессе их облучения нейтронами в канале ЯР.

Ссылки

1. Г. Боуен, Д. Гиббонс. Радиоактивационный анализ. 1968, Москва, Атомиздат.
2. С. Б. Саввин, Г. В. Мясоедова, Л. И. Большакова. Способ получения эталонов сравнения для нейтронно-активационного анализа. 08.01.1979.
3. М. Б. Ширяева, Л. Н. Любимова, Ю. П. Салмин. В сб.: Активационный анализ. Методология и применение. 1990, Ташкент, Фан, 13.
4. М. А. Kolomiytsev, T. S. Ambardanashvili, V. Yu. Dundua. J. Radioanal. Chem., 1974, 20, 549.
5. Л. М. Мосулишвили, Н. Е. Харабадзе, Н. И. Шония. В сб.: Активационный анализ на ядерных реакторах. 1975, Дубна, 62.
6. R. M. Parr. J. Radioanal. Chem., 1977, 39, 421.

GROUND STATE PHASE DIAGRAM OF THE HALF-FILLED IONIC CHAIN WITH SPIN-ASYMMETRIC HOPPING

L. Jibuti¹, M. Sekania^{2,3}, G. I. Japaridze^{1,2}

¹ Faculty of Natural Sciences & Engineering
Ilia state university
Tbilisi, Georgia
giajaparidze@gmail.com

² E. Andronikashvili Institute of Physics
I. Javakhishvili Tbilisi State University,
Tbilisi, Georgia

³ Theoretical Physics III
Center for Electronic Correlations & Magnetism
Institute of Physics
University of Augsburg
Augsburg, Germany

Accepted May 17, 2016

Abstract.

The ground-state phase diagram of the one-dimensional half-filled tight-binding model of spin 1/2 free fermions, with spin-dependent hopping ($t_{\uparrow} \neq t_{\downarrow}$) at the presence of a staggered ionic potential Δ has been investigated. We found that the excitation spectrum of the system is fully gapped with equal charge and spin gaps. The ground state of the system is characterized by coexistence of the long range ordered charge density wave (CDW) and spin density wave (SDW) patterns. We found as well that at $t_{\uparrow} \neq t_{\downarrow}$ the broken translational symmetry of the lattice, leads to the full pinning effect – not only CDW but also SDW are pinned by the lattice. In particular, less mobile fermions are mostly located on sites with lower ionic energy. This effect is most profound in the case of noninteracting Falicov–Kimball chain ($t_{\uparrow} = 0$; $t_{\downarrow} \neq 0$) with staggered ionic distortion (Δ), where all immobile “up” spin particles are blocked on the sites with lower ionic potential, while the mobile “down” spin particles remain delocalized.

1. Introduction

Study of ultracold atoms in optical lattices has brought a major advance in physics in the last decade [1 – 3]. In many cases, storing of ultracold quantum gases in artificially engineered optical lattices and ease of manipulating the system parameters allows creating structures far beyond those currently achievable in typical condensed-matter physics and, thus, serves as an excellent playground for simulation of condensed matter systems with unconventional properties [4]. Clean and precisely controlled environment of ultracold atoms in optical lattices allows one to prepare simplified but instructive models, which can help to better understand

the underlying physical mechanisms. On the other hand, the possibility to manipulate with the strength of interaction between trapped atoms using the Feshbach resonance [5], allows to simulate strong correlation effects, even in dilute ultracold atomic gases despite the low densities of the particles in the trapping potentials. Both bosonic [6, 7] and fermionic [8, 9] Hubbard models have been realized and investigated experimentally in such systems.

The great freedom, available for generating optical lattices, allows one to play with the lattice geometry and to study the dependence of various physical properties of the correlated system, such as magnetic correlations, on the lattice geometry [10]. Among other possibilities the particular interest was focused to create bipartite lattices with non-equivalent sites, which turned out to be a key ingredient for achieving higher-band condensates [11, 12], coherence control [13], density-wave dynamics [14], and even graphene-like physics [15,16].

Recent progress in experimental studies of low-dimensional mixtures of optically trapped ultracold atoms of two different types, such as trapped atoms of different masses [17, 18] or ultracold atoms loaded into spin-dependent optical lattices [19, 20], has opened wide possibilities in experimental realization of low-dimensional correlated fermion models with spin-dependent hopping. Theoretical predictions of various unconventional superfluid or superconducting [21 – 29], insulating [31 – 33], and magnetic [34] phases in bosonic and fermionic Hubbard models with spin-dependent hopping had further stimulated the interest in studies of correlated fermion models with the spin-asymmetric hopping. It is worthwhile to explore whether there are interesting new correlation effects and unconventional ordered phases in the ground state of the systems with spin-asymmetric hopping and explicitly broken translational symmetry.

Perhaps the simplest model, in which one carries out this exploration, is an extension of a Hubbard model, known as the Ionic Hubbard Model (IHM), where the staggered on-site potential Δ is supplemented with spin-dependent hopping. The one-dimensional model, we consider, has tight-binding fermions on a bipartite lattice (sub-lattices A and B) described by the following Hamiltonian

$$H = \sum_{n,\alpha} t_\alpha (c_{n,\alpha}^\dagger c_{n+1,\alpha} + c_{n+1,\alpha}^\dagger c_{n,\alpha}) + \frac{\Delta}{2} \sum_{n,\alpha} (-1)^n \rho_{n,\alpha} + U \sum_n \rho_{n,\uparrow} \rho_{n,\downarrow}. \quad (1)$$

Here we have used standard notation, namely $c_{n,\alpha}^\dagger (c_{n,\alpha})$ for fermion creation (annihilation) operators and $\rho_{n\alpha} = c_{n,\alpha}^\dagger c_{n,\alpha}$ for the particle density at site n with spin projection α . t_α is the spin-dependent nearest-neighbor hopping amplitude, $\Delta > 0$ is the amplitude of the staggered ionic potential and U is the Hubbard interaction strength. We consider below the half-filled band case, where the average occupancy per site $\langle \rho_\uparrow \rangle + \langle \rho_\downarrow \rangle = 1$.

At $\Delta = 0$ the Hamiltonian (1) reduces to the Hamiltonian of the spin-asymmetric Hubbard model (AHM), which was introduced in the early 1990s [35] to interpolate between the standard Hubbard model ($t_\uparrow = t_\downarrow$) and the Falicov-Kimball model ($t_\uparrow = t$, $t_\downarrow = 0$) [36, 37], and has been intensively studied during the last decades [38 – 48]. Away from half-filling, the spin-up and spin-down particles are segregated in the ground state of the spin-asymmetric Hubbard model for large enough repulsion [41, 42], while at half-filling the system is an insulator with long-range antiferromagnetic order [39].

At $t_\uparrow = t_\downarrow$ and $\Delta \neq 0$ the model (1) reduces to the usual IHM, which has been the subject of intensive studies during the last decades [49 – 62]. Initially, the IHM was proposed to study organic mixed-stack charge-transfer crystals [49, 50] and later it was employed to describe the

ferroelectric transition in perovskite materials [51, 52]. Early studies showed a single quantum phase transition from a band-insulator ($U \ll \Delta$) into the Mott insulator ($U \gg \Delta$) as U is raised [53, 54]. Interest in the one-dimensional versions of the half-filled IHM increased substantially after the continuum-limit bosonization treatment of this model, which shows a presence of two quantum critical points [55]. For $U < U_{c1}$ the system is a band insulator (with finite and almost equal spin and charge gaps). At the first transition point U_{c1} , the system shows metallic behavior, in the intermediate regime, $U_{c1} < U < U_{c2}$, a spontaneously dimerized insulator phase (in which the spin and charge gaps are finite) is realized, and for $U = U_{c2}$, the transition into a correlated insulator phase, with gapped charge and gapless spin excitations, takes place [53]. Forthcoming detailed numerical studies [57, 59, 60] clarify details of these phases and confirm the two quantum-phase-transition scenario [60]. Various extended versions of the half-filled IHM also show very rich ground state phase diagrams, displaying different realization of the band-insulator to Mott-insulator quantum phase transition, with increasing on-site Hubbard coupling, via the sequence of unconventional insulating and/or metallic phases [58, 61, 62].

We investigate below the effect of spin-dependent hopping on the ground state phase diagram of the half-filled ionic chain. In this paper we focus on the case of non-interacting fermions ($U = 0$) and explore an exact solution, available in this limit, in order to study the ground state phase diagram of the model as a function of the hopping asymmetry parameter $t_{\uparrow} - t_{\downarrow}$ and of the staggered ionic potential Δ .

2. The spin-asymmetric ionic chain

We consider below the free fermion limit of the model (1), $U = 0$. It is convenient to introduce notations, which explicitly respect doubling of the unit cell

$$c_{2n,\alpha} = a_{m,\alpha}, \quad c_{2n+1,\alpha} = b_{m+\frac{1}{2},\alpha}, \quad (2)$$

and rewrite the Hamiltonian in the following form:

$$H = \sum_{m=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{\alpha} \left\{ t_{\alpha} \left[a_{m,\alpha}^{\dagger} \left(b_{m-\frac{1}{2},\alpha} + b_{m+\frac{1}{2},\alpha} \right) + \text{H.c.} \right] + \frac{\Delta}{2} \left(\rho_{m,\alpha}^a - \rho_{m+\frac{1}{2},\alpha}^b \right) \right\}. \quad (3)$$

Here

$$\rho_{m,\alpha}^a = a_{m,\alpha}^{\dagger} a_{m,\alpha}, \quad \rho_{m+\frac{1}{2},\alpha}^b = b_{m+\frac{1}{2},\alpha}^{\dagger} b_{m+\frac{1}{2},\alpha}. \quad (4)$$

The Hamiltonian (4) can be easily diagonalized in the momentum space. Taking the Fourier transform

$$a_{m,\alpha} = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k},\alpha} e^{+i\mathbf{k}m\mathbf{b}_0}; \quad b_{m+\frac{1}{2},\alpha} = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k},\alpha} e^{+i\mathbf{k}(m+\frac{1}{2})\mathbf{b}_0}, \quad (5)$$

where $\mathbf{b}_0 = 2a_0$ is the length of the doubled unit cell, we rewrite the Hamiltonian in the following form

$$H = \sum_{\mathbf{k},\alpha} \left[2t_{\alpha} \cos\left(\frac{\mathbf{k}}{2}\right) (a_{\mathbf{k},\alpha}^{\dagger} b_{\mathbf{k},\alpha} + b_{\mathbf{k},\alpha}^{\dagger} a_{\mathbf{k},\alpha}) + \frac{\Delta}{2} (a_{\mathbf{k},\alpha}^{\dagger} a_{\mathbf{k},\alpha} - b_{\mathbf{k},\alpha}^{\dagger} b_{\mathbf{k},\alpha}) \right]. \quad (6)$$

Employing the Bogoliubov rotation

$$a_{\mathbf{k},\alpha} = \cos(\varphi_{\mathbf{k},\alpha}) A_{\alpha}(\mathbf{k}) + \sin(\varphi_{\mathbf{k},\alpha}) B_{\alpha}(\mathbf{k}), \quad (7)$$

$$b_{\mathbf{k},\alpha} = -\sin(\varphi_{\mathbf{k},\alpha}) A_{\alpha}(\mathbf{k}) + \cos(\varphi_{\mathbf{k},\alpha}) B_{\alpha}(\mathbf{k}), \quad (8)$$

and choosing

$$\tan(2\varphi_{k,\alpha}) = \frac{4t_\alpha \cos(ka_0)}{\Delta}.$$

We finally rewrite the Hamiltonian in the following diagonal form

$$H = \sum_{k,\alpha} E_\alpha(k) (A_\alpha^\dagger(k)A_\alpha(k) - B_\alpha^\dagger(k)B_\alpha(k)), \quad (9)$$

where

$$E_\alpha(k) = \sqrt{4t_\alpha^2 \cos^2(ka_0) + \left(\frac{\Delta}{2}\right)^2} \quad (10)$$

and $-\pi/2a_0 \leq k < \pi/2a_0$.

At half-filling, in the ground state all states in the negative energy (“B”) bands are filled while all the states in the positive energy (“A”) bands are empty

$$n_\alpha^B(k) = \langle 0|B_\alpha^\dagger(k)B_\alpha(k)|0\rangle = 1, \quad (11)$$

$$n_\alpha^A(k) = \langle 0|A_\alpha^\dagger(k)A_\alpha(k)|0\rangle = 0. \quad (12)$$

Thus, the average occupancy per site for ”up” and ”down” spin projection

$$\langle \rho_\uparrow = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \rho_{n\uparrow} \rangle = \langle \rho_\downarrow = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \rho_{n\downarrow} \rangle = \frac{1}{2}$$

and z-projection of the total spin in the ground $S_{\text{tot}}^z = \sum_{n=1}^N S_n^z = 0$.

2.1. Excitation spectrum

One important way to characterize the ground state and low-energy properties of the system is to study its excitation spectrum. Although, in the general case of interacting particles, many different excitations gaps have to be considered in order to get the complete description of the excitation spectrum [60], in the case of free particles we can restrict our consideration to the charge and spin gaps, employing following standard definitions. The charge excitation is defined as the half of difference in chemical potentials for adding and subtracting two particles to the ground state [63]

$$\Delta_{\text{charge}} = \frac{1}{2} [E_0(N+2, S_{\text{tot}}^z = 0) + E_0(N-2, S_{\text{tot}}^z = 0) - 2E_0(N, S_{\text{tot}}^z = 0)]. \quad (13)$$

It is straightforward to check that adding two particles with opposite spins and quasi-momenta $k = \pm \frac{\pi}{2a_0}$ to the upper band or removing two particles with opposite spins and same quasi-momenta $k = \pm \frac{\pi}{2a_0}$ from the lower bands will increase the total energy of the system on Δ . Thus, the charge excitation gap $\Delta_{\text{charge}} = \Delta$.

The spin gap is defined as the energy difference between the ground state and the lowest lying energy eigenstate in the total spin $S_{\text{tot}} = 1$ sector and the ground state [63]

$$\Delta_{\text{spin}} = E_0(N, S_{\text{tot}}^z = 1) - E_0(N, S_{\text{tot}}^z = 0). \quad (14)$$

Again, it is straightforward to show that removing a particle with “down” spin and quasi-momentum $k = \frac{\pi}{2a_0}$ (or $k = -\frac{\pi}{2a_0}$) from the lower band and adding a particle with spin “up” and quasi-momentum $k = \frac{\pi}{2a_0}$ (or $k = -\frac{\pi}{2a_0}$) to the upper band increases the total energy of the system by Δ . Thus, the spin excitation gap $\Delta_{\text{spin}} = \Delta$.

We considered that the excitation spectrum of the spin-asymmetric ionic chain is similar to that of the standard band insulator, described by the symmetric ionic chain. To clarify the

difference between these models one has to calculate the charge- and spin-density distribution in the ground state.

2.2. Density distribution in the ground state

To characterize the spin and charge distribution in the ground state, we calculate the average density of fermions for each spin configuration on even and odd sites.

The average density of fermions with spin α on even and odd sites is

$$\rho_{\alpha}^A = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \langle 0 | a_{\mathbf{k},\alpha}^+ a_{\mathbf{k},\alpha} | 0 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sin^2(\varphi_{\mathbf{k},\alpha}) n_{\alpha}^A(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} - \frac{\Delta \mathbf{K}(\kappa_{\alpha})}{\pi \sqrt{16t_{\alpha}^2 + \Delta^2}}, \quad (15)$$

$$\rho_{\alpha}^B = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \langle 0 | b_{\mathbf{k},\alpha}^+ b_{\mathbf{k},\alpha} | 0 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \cos^2(\varphi_{\mathbf{k},\alpha}) n_{\alpha}^B(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} + \frac{\Delta \mathbf{K}(\kappa_{\alpha})}{\pi \sqrt{16t_{\alpha}^2 + \Delta^2}}. \quad (16)$$

Here $\mathbf{K}(\kappa_{\alpha})$ is the elliptic integral of the first kind and $\kappa_{\alpha} = \sqrt{\frac{16t_{\alpha}^2}{16t_{\alpha}^2 + \Delta^2}}$ is its modulus. From Eqs. (15)-(16) we obtain the following expressions for the averaged charge density on even and odd sites

$$\rho_A = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}^A = 1 - \sum_{\alpha} \frac{\Delta \mathbf{K}(\kappa_{\alpha})}{\pi \sqrt{16t_{\alpha}^2 + \Delta^2}}, \quad (17)$$

$$\rho_B = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}^B = 1 + \sum_{\alpha} \frac{\Delta \mathbf{K}(\kappa_{\alpha})}{\pi \sqrt{16t_{\alpha}^2 + \Delta^2}}, \quad (18)$$

and for the averaged spin density on even and odd sites

$$s_A^z = \frac{1}{2} (\rho_{\uparrow}^A - \rho_{\downarrow}^A) = -\frac{\Delta}{2\pi} \left(\frac{\mathbf{K}(\kappa_{\uparrow})}{\sqrt{16t_{\uparrow}^2 + \Delta^2}} - \frac{\mathbf{K}(\kappa_{\downarrow})}{\sqrt{16t_{\downarrow}^2 + \Delta^2}} \right), \quad (19)$$

$$s_B^z = \frac{1}{2} (\rho_{\uparrow}^B - \rho_{\downarrow}^B) = \frac{\Delta}{2\pi} \left(\frac{\mathbf{K}(\kappa_{\uparrow})}{\sqrt{16t_{\uparrow}^2 + \Delta^2}} - \frac{\mathbf{K}(\kappa_{\downarrow})}{\sqrt{16t_{\downarrow}^2 + \Delta^2}} \right). \quad (20)$$

Using Eqs. (17 – 20) we find that, the ground state of the system is characterized by coexistence of long-range ordered charge and spin modulated patterns

$$\rho(n) = 1 + (-1)^{n+1} \delta\rho$$

and

$$s^z(n) = (-1)^{n+1} s^z,$$

where the amplitudes of the corresponding density modulations are

$$O_{\text{CDW}} = \delta\rho = \frac{\Delta}{\pi} \left[\frac{\mathbf{K}(\kappa_{\uparrow})}{\sqrt{16t_{\uparrow}^2 + \Delta^2}} + \frac{\mathbf{K}(\kappa_{\downarrow})}{\sqrt{16t_{\downarrow}^2 + \Delta^2}} \right] \quad (21)$$

and

$$O_{\text{SDW}} = s^z = \frac{\Delta}{2\pi} \left[\frac{\mathbf{K}(\kappa_{\uparrow})}{\sqrt{16t_{\uparrow}^2 + \Delta^2}} - \frac{\mathbf{K}(\kappa_{\downarrow})}{\sqrt{16t_{\downarrow}^2 + \Delta^2}} \right]. \quad (22)$$

Note that the LRO magnetic order is absent at ($t_{\uparrow} = t_{\downarrow}$) and the amplitudes of both patterns go to zero with $\Delta \rightarrow 0$.

In **Figures 1** and **2** we show the CDW and SDW order parameters as a function of the ionicity parameter Δ for $t_{\downarrow} = 1$ and various values of t_{\uparrow} .

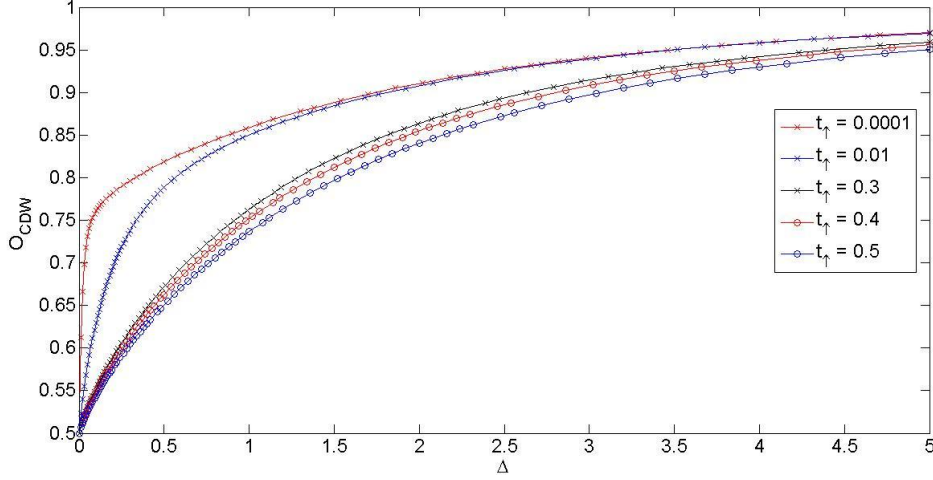


Figure 1. The CDW order parameters O_{CDW} as a function of the ionicity parameter Δ , for $t_{\downarrow} = 1$ and various values of the parameter t_{\uparrow} . The limiting case with $t_{\uparrow} = 0.0001$ approximates the Falikov–Kimball chain.

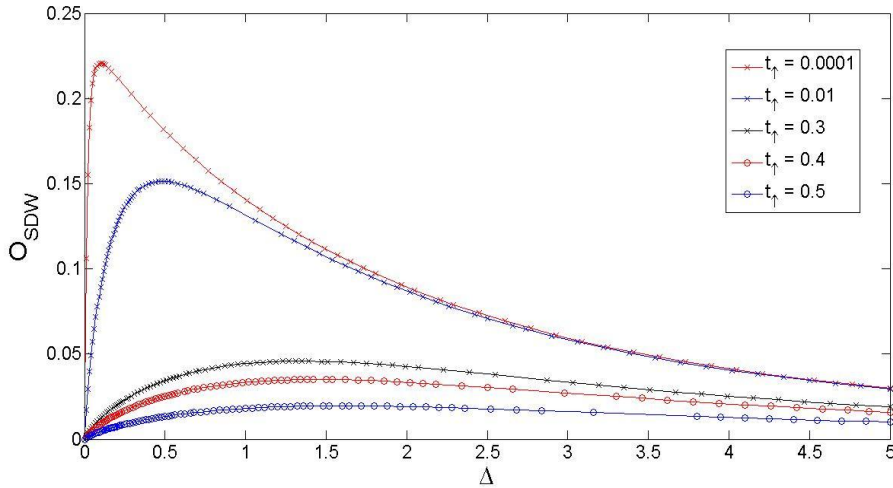


Figure 2. The SDW order parameters O_{SDW} as a function of the ionicity parameter Δ , for $t_{\downarrow} = 1$ and various values of the parameter t_{\uparrow} . The limiting case with $t_{\uparrow} = 0.0001$ approximates the Falikov–Kimball chain.

For further details it is instructive to consider some limiting cases.

1. The case of strong ionic potential ($\Delta \gg t_{\alpha}$).

In the case of strong ionic potential, the parameter $\kappa_{\alpha} \ll 1$. Using the expansion of the elliptic function at $\kappa_{\alpha} \ll 1$

$$K(\kappa_{\alpha}) \cong \frac{\pi}{2} \left[1 + \frac{1}{4} \kappa_{\alpha}^2 + O(\kappa_{\alpha}^4) \right], \quad (23)$$

we obtain the following asymptotic expressions for the CDW and SDW order parameters:

$$O_{\text{CDW}} = 1 - \frac{2(t_{\uparrow}^2 + t_{\downarrow}^2)}{\Delta^2} + O\left(\frac{t}{\Delta}\right)^4, \quad (24)$$

$$O_{\text{SDW}} = \left| \frac{2(t_{\uparrow}^2 - t_{\downarrow}^2)}{\Delta^2} \right| + O\left(\frac{t}{\Delta}\right)^4. \quad (25)$$

In the case of spin-symmetric hopping ($t_{\uparrow} = t_{\downarrow} = t$) the antiferromagnetic order is absent, while the charge modulation is given by the following density distribution

$$\rho(n) = 1 - (-1)^n \left(1 - \frac{4t^2}{\Delta^2}\right) = 1 - (-1)^n + (-1)^n \frac{4t^2}{\Delta^2},$$

which corresponds to $\rho_A \cong \left(\frac{2t}{\Delta}\right)^2$ and $\rho_B \cong 2 - \left(\frac{2t}{\Delta}\right)^2$.

2. The case of weak ionic potential ($\Delta \ll t_{\alpha}$).

At $\Delta \ll t_{\alpha}$ the modulus $\kappa_{\alpha} \leq 1$, while the complementary modulus $\kappa'_{\alpha} = \sqrt{1 - \kappa_{\alpha}^2} \cong \frac{\Delta}{t_{\alpha}} \ll 1$. Employing the asymptotic expansion for the elliptic function at small κ'_{α}

$$K(\kappa') \cong \ln\left(\frac{16t}{\Delta}\right) \left(1 + O\left(\frac{\Delta^2}{t^2}\right)\right), \quad (26)$$

we obtain following approximate expressions for CDW and SDW order parameters in the limit of weak ionic potential

$$O_{\text{CDW}} = \frac{\Delta}{4\pi} \left[\frac{1}{t_{\uparrow}} \ln\left(\frac{16t_{\uparrow}}{\Delta}\right) + \frac{1}{t_{\downarrow}} \ln\left(\frac{16t_{\downarrow}}{\Delta}\right) \right] \left(1 + O\left(\frac{\Delta^2}{t^2}\right)\right), \quad (27)$$

$$O_{\text{SDW}} = \frac{\Delta}{8\pi} \left[\frac{1}{t_{\uparrow}} \ln\left(\frac{16t_{\uparrow}}{\Delta}\right) - \frac{1}{t_{\downarrow}} \ln\left(\frac{16t_{\downarrow}}{\Delta}\right) \right] \left(1 + O\left(\frac{\Delta^2}{t^2}\right)\right). \quad (28)$$

In the limit of spin-symmetric hopping ($t_{\uparrow} = t_{\downarrow} = t$) spin modulation is absent and the charge pattern is given by the following long-range ordered distribution of the fermion density

$$\rho(n) = 1 - (-1)^n \frac{\Delta}{2\pi t} \ln\left(\frac{16t}{\Delta}\right).$$

2.3. The ionic Falicov-Kimball chain

In the limiting case of the ionic Falicov-Kimball chain, $t_{\uparrow} = 0$ and $t_{\downarrow} \neq 0$, the parameter $\kappa_{\uparrow} = 0$, while the parameter κ_{\downarrow} remains finite. Employing Eqs. (15, 16), we obtain

$$\rho_{\uparrow}^A = \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \mathbf{K}(0), \quad (29)$$

$$\rho_{\uparrow}^B = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \mathbf{K}(0). \quad (30)$$

Thus, all immobile "up-spin" fermions are localized on odd sites, where the ionic energy is minimal.

The mobile "down-spin" particles are delocalized over the whole lattice. Due to the presence of ionic term, however, they show the preference towards the location on odd sites

$$\rho_{\downarrow}^A = \frac{1}{2} - \frac{\Delta \mathbf{K}(\kappa_{\downarrow})}{\sqrt{16t_{\downarrow}^2 + \Delta^2}}, \quad (31)$$

$$\rho_{\downarrow}^B = \frac{1}{2} + \frac{\Delta \mathbf{K}(\kappa_{\downarrow})}{\sqrt{16t_{\downarrow}^2 + \Delta^2}}. \quad (32)$$

Using Eqs. (29 – 31), we obtain that the ground state of the ionic Falikov-Kimball chain is characterized by the coexistence of long range CDW and SDW order. The amplitude of the charge density modulation

$$O_{\text{CDW}} = \begin{cases} 1 - \frac{2t_{\downarrow}^2}{\Delta^2} + O\left(\frac{t}{\Delta}\right)^4, & t_{\downarrow} \ll \Delta \\ \frac{\Delta}{4\pi t_{\downarrow}} \ln\left(\frac{16t_{\downarrow}}{\Delta}\right), & t_{\downarrow} \gg \Delta \end{cases}$$

and the amplitude of the spin density modulation

$$O_{\text{SDW}} = \begin{cases} \frac{2t_{\downarrow}^2}{\Delta^2} + O\left(\frac{t}{\Delta}\right)^4, & t_{\downarrow} \ll \Delta \\ \frac{\Delta}{4\pi t_{\downarrow}} \ln\left(\frac{16t_{\downarrow}}{\Delta}\right), & t_{\downarrow} \gg \Delta \end{cases}.$$

3. Conclusion

We studied the ground-state phase diagram of the half-filled one-dimensional spin-asymmetric ionic chain. We found that in marked contrast with the fermion system with spin-independent hopping, where the staggered ionic distortion leads to the complete suppression of SDW, in the case of spin-asymmetric hopping the ground state of the system is characterized by coexistence of the long range ordered CDW and SDW patterns. The amplitude of the alternating magnetic order is proportional to the product of the ionic term Δ and spin-asymmetry parameter $\delta t = |t_{\uparrow} - t_{\downarrow}|$. We also show that staggered ionic potential leads to coherent pinning of the CDW and the SDW patterns. This effect is most profound in the case of noninteracting Falikov-Kimball chain ($t_{\uparrow} = 0, t_{\downarrow} \neq 0$) with ionic distortion, where all immobile "up" spin particles become blocked on the sites with lower ionic potential, while the mobile "down" spin particles remain delocalized.

We believe that the SDW pinning effect is the universal feature of the half-filled fermion systems on bipartite lattice in case of ionic distortion and spin-asymmetric hopping. This effect clearly survives at the presence of strong on-site repulsion [63]. In particular, in the case of half-filled ionic Falikov-Kimball model, the effective spin model, which governs the spin degrees of freedom in the limit of strong repulsion $U \gg t_{\downarrow}$ is given by the following Ising Hamiltonian [64], which manifestly indicates on the pinning effect:

$$H_{\text{eff}} = J \sum_n (S_n^z S_{n+1}^z + (-1)^n h S_n^z), \quad (33)$$

where $J = \frac{2t_{\uparrow}^2}{U(1+O(\frac{\Delta}{U})^2)}$ and $h = -J \frac{\Delta}{U} \left(1 + O\left(\frac{\Delta}{U}\right)^2\right)$. We postpone detailed studies of effects caused by the repulsive Hubbard interaction to the forthcoming publication.

4. Acknowledgments

This work was supported by the Georgian National Science Foundation through the grant FR/265/6–100/14. GIJ also acknowledges support from the Georgian National Science Foundation and Science and Technology Center in Ukraine through the joint Grant No. STCU–5906. LJ acknowledges support from the World Federation of Scientist through the National Stipend Program.

References

1. M. Lewenstein, A. Sanpera, V. Ahufinger, B. Damski, A. Sen, U. Sen. *Adv. Phys.*, 2007, 56, 243.
2. I. Bloch, J. Dalibard, W. Zwerger. *Rev. Mod. Phys.*, 2008, 80, 885.
3. S. Giorgini, L. P. Pitaevskii, S. Stringari. *Rev. Mod. Phys.*, 2008, 80, 1215.
4. W. V. Liu, F. Wilczek, P. Zoller. *Phys. Rev. A*, 2004, 70, 033603.
5. C. Chin, R. Grimm, P. Julienne, E. Tiesinga. *Rev. Mod. Phys.*, 2010, 82, 1225.
6. D. Jaksch, C. Bruder, J. I. Cirac, C. W. Gardiner, P. Zoller. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 81, 3108.
7. M. Greiner, O. Mandel, T. Esslinger, T. W. Hänsch, I. Bloch. *Nature*, 2002, 415, 39.
8. W. Hofstetter, J. I. Cirac, P. Zoller, M. D. Lukin. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 89, 220407.
9. R. Jördens, N. Strohmaier, K. Günter, H. Moritz, T. Esslinger. *Nature*, 2008, 455, 204.
10. M. Messer, R. Desbuquois, T. Uehlinger, G. Jotzu, S. Huber, D. Greif, T. Esslinger. *Phys. Rev. Lett.*, 2015, 2015, 115.
11. M. Ölschläger, G. Wirth, A. Hemmerich. *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 106, 015302.
12. M. Ölschläger, T. Kock, G. Wirth, A. Ewerbeck, C. Morais Smith, A. Hemmerich. *New J. Phys.*, 2013, 15, 083041.
13. M. Di Liberto, T. Comparin, T. Kock, M. Ölschläger, A. Hemmerich, C. Morais Smith, *Nat. Commun.*, 2014, 5, 5735.
14. S. Trotzky, Y.-A. Chen, A. Flesch, I. P. McCulloch, U. Schollwöck, J. Eisert, I. Bloch. *Nat. Phys.*, 2013, 8, 325.
15. L. Tarruell, D. Greif, T. Uehlinger, G. Jotzu, T. Esslinger. *Nature*, 2012, 483, 302.
16. T. Uehlinger, G. Jotzu, M. Messer, D. Greif, W. Hofstetter, U. Bissbort, T. Esslinger. *Phys. Rev. Lett.*, 2013, 111, 185307.
17. E. Wille, F. M. Spiegelhalder, G. Kerner, D. Naik, A. Trenkwalder, G. Hendl, F. Schreck, R. Grimm, T. G. Tiecke, J. T. M. Walraven, S. J. J. M. F. Kokkelmans, E. Tiesinga, P. S. Julienne. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100, 053201.
18. M. Taglieber, A.-C. Voigt, T. Aoki, T. W. Hänsch, K. Dieckmann. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100, 010401.
19. O. Mandel, M. Greiner, A. Widera, T. Rom, T. W. Hänsch, I. Bloch. *Nature*, 2003, 425, 937.
20. G. Jotzu, M. Messer, F. Görg, D. Greif, R. Desbuquois, T. Esslinger. *Phys. Rev. Lett.*, 2015, 115, 073002.
21. M. A. Cazalilla, A. F. Ho, T. Giamarchi. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95, 22640.
22. A. F. Ho, M. A. Cazalilla, T. Giamarchi. *Phys. Rev. A*, 2009, 79, 033620.
23. B. Wang, H.-D. Chen, S. Das Sarma. *Phys. Rev. A*, 2009, 79, 051604.
24. G. Orso, E. Burovski, T. Jolicoeur. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 104, 065301.
25. G. Roux, E. Burovski, T. Jolicoeur. *Phys. Rev. A*, 2011, 83, 053618.
26. A. E. Feiguin, M. P. A. Fisher. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 103, 025303.
27. A. E. Feiguin, M. P. A. Fisher. *Phys. Rev. B*, 2011, 83, 115104.
28. L. Barbiero, M. Casadei, M. Dalmonte, C. Degli Esposti Boschi, E. Ercolessi, F. Ortolani. *Phys. Rev. B*, 2010, 81, 224512.
29. T. Roscilde, C. Degli Esposti Boschi, M. Dalmonte. *Eur. Phys. Lett.*, 2012, 97, 23002.

30. M. Di Liberto, C. E. Creffield, G. I. Japaridze, C. Morais Smith. *Phys. Rev. A* , 2014, 89, 013624.
31. E. A. Winograd, R. Chitra, M. J. Rozenberg. *Phys. Rev. B*, 2011, 84, 233102.
32. E. A. Winograd, R. Chitra, M. J. Rozenberg. *Phys. Rev. B*, 2012, 86, 195118.
33. M. Di Liberto, D. Malpetti, G. I. Japaridze, C. Morais Smith. *Phys. Rev. A*, 2014, 90, 023634.
34. P. Farkasovsky. *Eur. Phys. J. B*, 2012, 85, 253.
35. U. Brandt. *J. Low Temp. Phys.*, 1991, 84, 477.
36. L. M. Falicov, J. C. Kimball. *Phys. Rev. Lett.*, 1969, 22, 997.
37. J. K. Freericks, V. Zlatic. *Rev. Mod. Phys.*, 2003, 75, 1333.
38. R. Lyzwa, Z. Domański. *Phys. Rev. B*, 1994, 50, 11381.
39. G. Fáth, Z. Domański, R. Lemański. *Phys. Rev. B*, 1995, 52, 13910.
40. Z. Domański, R. Lemański, G. Fáth. *J. Phys. Cond. Mat.*, 1996, 8, L261.
41. J. K. Freericks, E. H. Lieb, D. Ueltschi. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 88, 106401.
42. D. Ueltschi. *J. Stat. Phys.*, 2004, 116, 681.
43. I. V. Stasyuk, O. B. Hera. *Theo. Mat. Phys.*, 2008, 154, 164.
44. A. M. C. Souza, C. A. Macedo. *Physica B*, 2006, 384, 196.
45. Z. G. Wang, Y. G. Chen, S. J. Gu. *Phys. Rev. B*, 2007, 75, 165111.
46. J. Silva–Valencia, R. Franco, M. S. Figueira. *Physica B*, 2007, 398, 427.
47. S. J. Gu, R. Fan, H. Q. Lin. *Phys. Rev. B*, 2007, 76, 125107.
48. P. Farkasovsky. *Phys. Rev. B*, 2008, 77, 085110.
49. J. Hubbard, J. B. Torrance. *Phys. Rev. Lett.*, 1981, 47, 1750.
50. N. Nagaosa, J. Takimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1986, 55, 2735;
51. N. Nagaosa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1986, 55, 2754.
52. T. Egami, S. Ishihara, M. Tachiki. *Science*, 1993, 261, 1307.
53. S. Ishihara, T. Egami, M. Tachiki. *Phys. Rev. B*, 1994, 49, 8944.
54. R. Resta, S. Sorella. *Phys. Rev. Lett.*, 1995, 74, 4738.
55. G. Ortiz, P. Ordejon, R. M. Martin, G. Chiappe. *Phys. Rev. B*, 1996, 54, 13515.
56. M. Fabrizio, A.O. Gogolin, A. A. Nersesyan. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 83, 2014.
57. M. E. Torio, A. A. Aligia, H. A. Ceccatto. *Phys. Rev. B*, 2001, 64, 121105(R).
58. N. Gidopoulos, S. Sorella, E. Tosatti. *Eur. Phys. J. B*, 2000, 14, 217.
59. A. P. Kampf, M. Sekania, G. I. Japaridze, P. Brune. *J. Phys. C*, 2003, 15, 5895.
60. S. R. Manmana, V. Meden, R. M. Noack, K. Schönhammer. *Phys. Rev. B*, 2004, 70, 155115.
61. M. E. Torio, A. A. Aligia, G. I. Japaridze, B. Normand. *Phys. Rev. B*, 2006, 73, 115109.
62. G. I. Japaridze, R. Hayn, P. Lombardo, E. Müller–Hartmann. *Phys. Rev. B*, 2007, 75, 245122
63. E. Lieb, F. W. Wu. *Phys. Rev. Lett.*, 1968, 20, 1445.
64. I. Grusha, M. Menteshashivi, G. I. Japaridze. *Int. J. Mod. Phys. A*, 2016, 30, 1550260 .

ქიმიური ელემენტების Zn-ისა და Cd-ის ერთდროული
შრტიერთქმედება ციანობაქტერიის *Spirulina platensis* ბიომასასთან

ე. ლელაღუტაშვილი, ნ. ბაღდავაძე, ე. გინტური,
ნ. კუჭავა, ა. რჩელიშვილი, ლ. ტულუში

ე. ანდრონიკაშვილის ფიზიკის ინსტიტუტი
ი. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
თბილისი, საქართველო
Nanuli.bagdavadze@yahoo.com

მიღებულია 2016 წლის 24 მაისს

ანოტაცია

ნაშრომში შესწავლილია ციანობაქტერიის *S. platensis* ბიომასის ზრდაზე ქიმიური ელემენტების Zn და Cd წყვილის ერთდროულად მოქმედების საკითხი მათი წინასწარ დადგენილ რაოდენობათა მიხედვით.

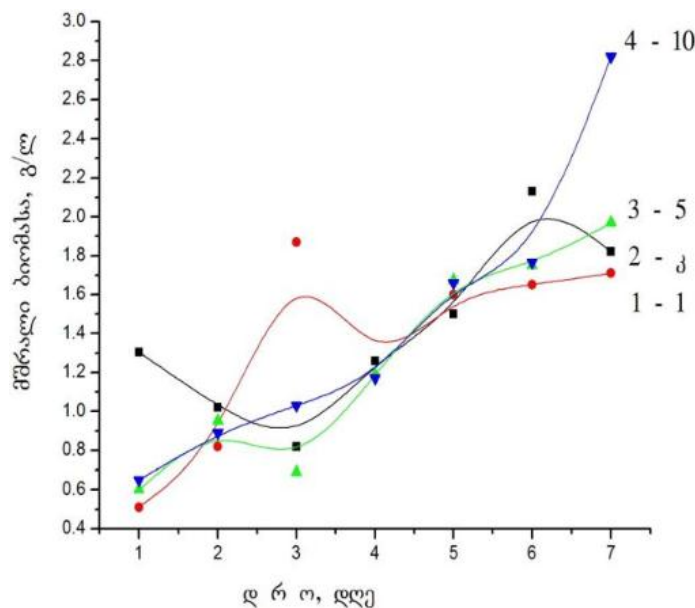
ცნობილია, რომ ცოცხალი ორგანიზმების არსებობის ერთ-ერთ აუცილებელ პირობას წარმოადგენს მის შემადგენელ ნაწილებში არსებული ქიმიური ელემენტების მაკრო და მიკრო რაოდენობა, რომელთა უმეტესობის ფიზიოლოგიური როლი დღეისათვის უცნობია. აღნიშნულის დადგენისათვის აუცილებელ პირობას წარმოადგენს ამა თუ იმ ელემენტის რაოდენობის, სხვა ქიმიურ ელემენტებთან ურთიერთქმედების და ბუნებრივ გარემოებათა ცვლილებების დროს მათი ქცევის თავისებურებათა დადგენა. ჩვენ შემთხვევაში ცოცხალ ორგანიზმად განვიხილავთ ციანობაქტერიის *S. platensis* (*Spirulina platensis*) შემთხვევას. დღევანდელ პირობებში აღნიშნული წყალმცენარის თვისებების ყოველმხრივ შესწავლას აწარმოებს სხვადასხვა ქვეყნის ბევრი სამეცნიერო-ტექნიკური ლაბორატორია, რომელთა მიერ დადგენილად ითვლება მისი ბევრი მეტად საჭირო თვისება [1 – 4].

ე. ანდრონიკაშვილის ფიზიკის ინსტიტუტში (თბილისი, საქართველო) აღნიშნულ წყალმცენარეზე გამოკვლევები ჩატარდა IPPAS B-265 ტიპის *S. platensis* ბიომასის საშუალებით, რომელიც მიღებულ იქნა რუსეთის მეცნიერებათა აკადემიის კ. ტიმირიაზევის სახ. მცენარეთა ფიზიოლოგიის ინსტიტუტიდან. აღნიშნული წყალმცენარის კულტივირება წარმოებს Zarrouk [1] მკვებავ გარემოში (pH > 8) მუდმივი განათებისას 30 – 32 °C ტემპერატურის პირობებში, ამავე დროს წარმოებს უწყვეტი ბარბატირება და pH-ის მუდმივი კონტროლი. აღნიშნული მკვებავი გარემოს შემადგენლობაში შედის შემდეგი მაკრო- და მიკროელემენტები: Na, Cl, N, Fe, K, S, Mg, C, P, Mn, Zn, Cu, Mo, Cr, Ni, W, Ti, Co, Ca, V, O და H. წყალმცენარე *S. platensis*-ის უჯრედული ზრდის პროცესში მკვებავი გარემოდან ითვისებს მისთვის საჭირო ქიმიურ ელემენტს გარკვეული რაოდენობით, ამიტომ დიდი მნიშვნელობა აქვს წყალმცენარეში ერთი ან რამოდენიმე ქიმიური ელემენტის რაოდენობის შესწავლას, განსაკუთრებით მაშინ, თუ ექსპერიმენტის პირობებით გათვალისწინებულია მკვებავ გარემოში მათი დამატებით შეყვანა.

შრომებში [5, 6] ყურადღება იქნა გამახვილებული მკვებავ გარემოში წყალმცენარის უჯრედული ზრდის პროცესში ქიმიური ელემენტების: სპილენძის, თუთიის, ნიკელის, ვერცხლის, კადმიუმის და ვერცხლისწყლის ქცევის თავისებურებებზე მათი ცალკე-ცალკე ჩატვირთვის დროს, როცა წინასწარ შერჩეულ იყო თითოეული ელემენტის გარკვეული რაოდენობა. ყველა საკვლევი ქიმიური ელემენტის შემთხვევაში ბიომასის ცვლილების შესწავლასთან ერთად ხდებოდა მკვებავი გარემოს pH-ის ცვლილების დადგენა.

შრომაში [7] სხვა საკითხებთან ერთად, გამოკვლეულ იქნა ლაბორატორიული ციანობაქტერიას *S. platensis* მიერ ქიმიური ელემენტების Zn და Cd ერთდროულად შთანთქმა თავგების ფიბრობლასტების L929 უჯრედების მაგალითზე. უჯრედები დამუშავებულ იქნა ლითონთა კონცენტრაციით 0.5 – 2.0 მგ / ლ, მათი ადსორბციის უნარის და გადარჩენის პოტენციალის შესაფასებლად. დაადგინეს, რომ აღნიშნული უჯრედებიდან Cd-ის გამოსავალი უფრო მაღალი იყო (84.0 – 88.7 %), ვიდრე Zn-ის შემთხვევაში (54.5 – 68.0 %).

წინამდებარე გამოკვლევის მიზანს შეადგენს *S. platensis*-ის ბიომასის ზრდაზე ქიმიური ელემენტების Zn და Cd წყვილის ერთდროულად წინასწარ დადგენილ რაოდენობათა მოქმედების შესწავლა, რისთვისაც შერჩეულ იქნა საკვლევი ელემენტების ნაერთები $ZnSO_4$ და Cd-ის გლიცინატი. აღნიშნული ნაერთების საშუალებით და ელემენტების წინასწარ დადგენილი მნიშვნელობების დაცვით მომზადებულ იქნა Zn-ისა და Cd-ის ხსნარები.



სურათი 1. *S. Platensis*-ის მშრალი ბიომასის ცვლილება მკვებავ გარემოში Zarrouk ქიმიური ელემენტების Zn-სა და Cd-ის წყვილის ერთდროულად წინასწარ დადგენილი თანაბარი რაოდენობით ჩატვირთვისას საწყისი 7 დღის განმავლობაში.

ექსპერიმენტისათვის მომზადებულ იქნა შემდეგი სახის სუსპენზია: 1 ლ Zarrouk-ის მკვებავ გარემოში ჩატვირთულ იქნა 950 მგ *S. platensis*-ის ბიომასის სველი წონა. აღნიშნული სუსპენზიის pH = 8.28. სუსპენზია განაწილდა ოთხ მენზურაში, თითოეულში 200 მლ რაოდენობით. მენზურები აღნიშნულ იქნა ასე: 1, 5, 10, კ (საკონტროლო სუსპენზია). სამ მენზურაში ერთდროულად იქნა ჩატვირთული Zn-ისა და Cd-ის წყვილი შემდეგი რაოდენობით: 1-მენზურაში ჩატვირთულ იქნა 40 მკლ Zn და

40 მკლ Cd; 5-მენზურაში ჩატვირთულ იქნა თითოეული აღნიშნული ქიმიური ელემენტის 5-ჯერ გაზრდილი რაოდენობა – 200 მკლ; 10-მენზურაში კი ჩატვირთულ იქნა ზემოთ აღნიშნული ელემენტების 10-ჯერ გაზრდილი რაოდენობა – 400 მკლ. მუდმივად წარმოებდა სუსპენზიის ბარბატირება და pH-ის მნიშვნელობათა განსაზღვრა ექსპერიმენტის საწყისი 7 დღის განმავლობაში. მიღებული შედეგები წარმოდგენილია სურათის 1 საშუალებით.

სურათზე 1 ნაჩვენებია საკვლევი წყალმცენარის მშრალი ბიომასის ცვლილება მისი უჯრედული ზრდისას საწყისი 1 – 7 დღის განმავლობაში მკვებავ გარემოში ქიმიური ელემენტების Zn და Cd წყვილის ერთდროულად წინასწარ დადგენილი რაოდენობით ჩატვირთვისას. მრუდის ნომერს შეესაბამება Zn და Cd წყვილის შემდეგი თანაბარი რაოდენობა: მრუდებზე აღნიშნული პირველი ნომერი არის მრუდის ნომერი, ხოლო მეორე – ნიმუშის. ამრიგად, 1-მრუდს შეესაბამება თითოეული საკვლევი ელემენტის 40 მკლ რაოდენობა, 2-მრუდი აჩვენებს საკონტროლო სუსპენზიის მდგომარეობას. 3-მრუდს შეესაბამება თითოეული საკვლევი ელემენტის 200 მკლ რაოდენობა, ხოლო 4-მრუდი აღნიშნავს ელემენტთა 400 მკლ.

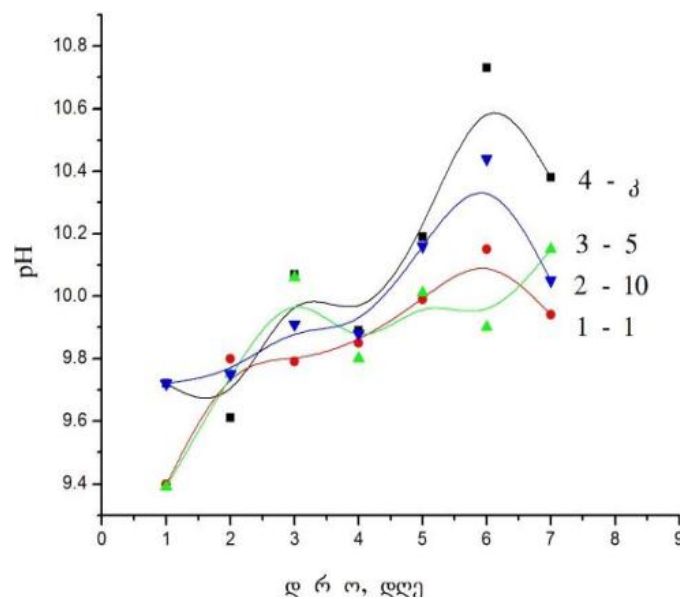
როგორც სურათიდან ჩანს, ექსპერიმენტის პირველ დღეს სუსპენზიაში ჩატვირთული ელემენტების აღნიშნული 1-, 3- და 4-მრუდების შესაბამის მშრალ ბიომასათა მნიშვნელობები ახლოსაა ერთმანეთთან. მათგან მკვეთრად განსხვავდება საკონტროლო ნიმუში (2-მრუდი). მეორე დღეს საკონტროლო ნიმუშის მშრალი ბიომასის მნიშვნელობა ცოტათი შემცირებულია პირველ დღესთან შედარებით, ხოლო დანარჩენ ბიომასათა მნიშვნელობები რამდენადმე გაზრდილია. მესამე დღეს სუსპენზიის მშრალი ბიომასა ყველაზე მეტად გაზრდილია პირველ შემთხვევაში. როგორც ჩანს, Zn-ისა და Cd-ის წყვილის ერთდროულად თითოეულის 40 მკლ რაოდენობით დამატებამ ხელი შეუწყო ბიომასის ზრდას. დანარჩენ სამ მდგომარეობაში მომატებულია 4-მრუდის ბიომასათა მნიშვნელობები (დამატებულია თითოეული ელემენტის 400 მკლ რაოდენობა). მეოთხე დღეს მშრალი ბიომასის ყველა მნიშვნელობა გაზრდილია, მხოლოდ საკონტროლო ბიომასა ცოტათია მომატებული. მეხუთე დღეს ყველა ბიომასის მნიშვნელობა მომატებულია წინა დღეების მნიშვნელობებთან შედარებით. მეექვსე დღეს მკვეთრადაა მომატებული საკონტროლო ნიმუშის ბიომასის მნიშვნელობა. რაც შეეხება ექსპერიმენტის ბოლო – მეშვიდე დღეს, შეგვიძლია აღვნიშნოთ შემდეგი: ყველაზე მეტად მომატებულია სუსპენზიის მშრალი ბიომასის რაოდენობა, როდესაც მასში ჩატვირთულია Zn-ისა და Cd-ის წყვილის ყველაზე დიდი რაოდენობა – 400 მკლ (4-მრუდი). საკონტროლო ნიმუშის შესახებ უნდა აღინიშნოს, რომ მისი მნიშვნელობა აღემატება მხოლოდ პირველად ჩატვირთულ 40 მკლ რაოდენობას.

როგორც ჩატარებული ექსპერიმენტის შედეგები გვაფიქრებინებს, ქიმიური ელემენტების Zn-ისა და Cd-ის წყვილის ზემოთ აღნიშნულ შერჩეულ რაოდენობათა ერთდროული ჩატვირთვა *S. Platensis*-ის სუსპენზიაში არ იწვევს აღნიშნული წყალმცენარის ზრდის დათრგუნვას.

სუსპენზიათა მშრალი ბიომასების მიღებული შედეგების შესწავლის შემდეგ საჭიროდ მიგვაჩნია განვიხილოთ თითოეულ ნიმუშში pH-ის მნიშვნელობა საწყისი 1 – 7 დღის პერიოდში.

როგორც **სურათიდან 2** ჩანს, პირველ დღეს pH-ის მნიშვნელობები ერთმანეთს ემთხვევა 3- და 10-, და 1- და 5-ნიმუშებში. განსხვავებაა ექსპერიმენტის მეორე დღეს, როცა pH-ის ყველაზე მცირე მნიშვნელობა აქვს საკონტროლო ნიმუშს. 5- და 10-ნიმუშებში pH-ის მნიშვნელობები ერთმანეთს ემთხვევა და პირველ დღესთან

შედარებით ცოტათი მომატებულია, ხოლო 1-ნიმუშში pH-ის მნიშვნელობა შედარებით მაღალია. მესამე დღის შესახებ შეიძლება ვთქვათ შემდეგი: საკონტროლო და 5-ნიმუშებში ადგილი აქვს pH-ის მნიშვნელობათა თანხვედრას; 1-ნიმუშში აღნიშნული მნიშვნელობა შედარებით მცირეა, 10-ნიმუშში კი ცოტათი მომატებულია 1-ნიმუშთან შედარებით. მეოთხე დღეს pH-ის ყველა მნიშვნელობა ერთმანეთთან ახლოსაა. მეხუთე დღეს pH-ის მნიშვნელობები ერთმანეთს ემთხვევა 1- და 5-ნიმუშებში, 3- და 10-ნიმუშების მნიშვნელობები საკმაოდ დაახლოებულია. რაც შეეხება მეექვსე დღეს, pH-ის მნიშვნელობები ერთმანეთისაგან განსხვავებულია და მათი შემცირების რიგი ასე შეიძლება დავალაგოთ: 3- > 10- > 1- > 5-ნიმუშები. ეს განსხვავება ცოტათი კლებულობს მეშვიდე დღეს. აღნიშნულ დღეს pH-ის ყველაზე მეტი მნიშვნელობა გააჩნია საკონტროლო ნიმუშს. გამოკვლეულ ნიმუშებში pH-ის მნიშვნელობათა შემცირების რიგი მე-7 დღისათვის ასეთია: 3- > 5- > 10- > 1-ნიმუშები.



სურათი 2. *S. Platensis*-ის სუსპენზიის pH-ის ცვლილება მასში Zn-ისა და Cd-ის წყვილის სამი სხვადასხვა მნიშვნელობის ერთდროულად ჩატვირვისას საწყისი 7 დღის განმავლობაში.

პირველი რიცხვი აღნიშნავს მრუდის ნომერს, მეორე – ნიმუშისას.

ზემოთ აღწერილი ექსპერიმენტით მიღებული მონაცემების საფუძველზე შეგვიძლია ვივარაუდოთ, რომ ქიმიური ელემენტების Zn-ისა და Cd-ის წყვილის შერჩეული მნიშვნელობების ერთდროული ჩატვირთვა *S. Platensis*-ის სუსპენზიაში არ იწვევს pH-ის მნიშვნელობათა შესამჩნევ ცვლილებას.

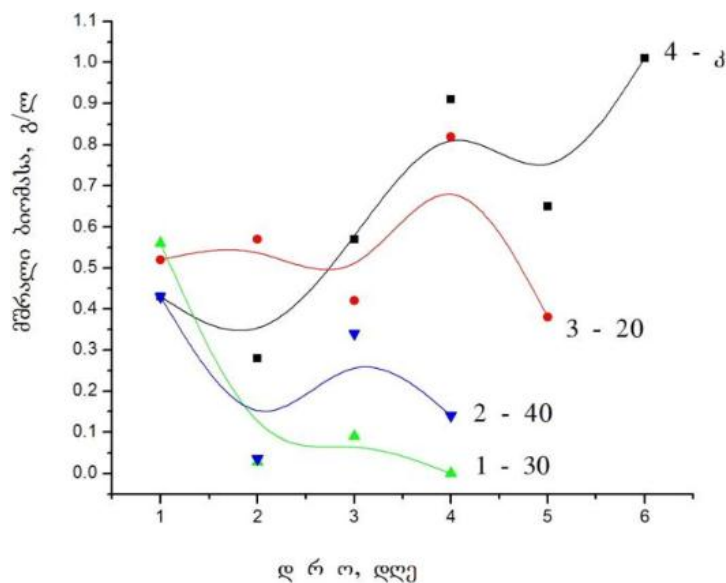
ცხრილი 1. *S. Platensis*-ის ბიომასის მიერ Zn-ისა და Cd-ის აკუმულირების და ადსორბციის შედეგები.

	მგ / ლ	Zn მკგ / გ	Cd მკგ / გ
Zn + Cd	კონტროლი	79.33	41.7
	1	350.67	342.3
	5	355.00	911.0
	10	1503,67	1324.0

აღნიშნული ექსპერიმენტი საშუალებას იძლევა დავადგინოთ მკვებავ გარემოში Zn-ისა და Cd-ის ერთდროულად დამატების სპეციფიკური ხასიათი და *S. Platensis*-ის ბიომასის მიერ აკუმულირების და ადსორბციის პროცესების რაოდენობრივი შეფასება. ზემოთაღნიშნულის დასადგენად ჩატარდა შემდეგი პროცედურა: მეშვიდე დღეს ქიმიურ კოლბებში გამორთულ იქნა *S. Platensis*-ის ბიომასის ბარბატირება და 24 სთ-ს განმავლობაში მოხდა მისი მაქსიმალური დალექვა, შემდეგ ლიოფილურად გამოშრა და შემდეგ დამზადდა ნიმუშები Zn-ისა და Cd-ის ატომური ადსორბციის მეთოდით განსაზღვრისათვის. ანალიზის შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში 1.

როგორც ცრილიდან ჩანს, Zn-ის 20-ჯერ და Cd-ის 30-ჯერ მეტი რაოდენობა მათი ერთდროული აკუმულირების და ადსორბციის პირობებში *S. Platensis*-ის უჯრედების ზრდას არ თრგუნავს და მათ გააჩნიათ გამრავლების უნარი. მიღებული შედეგის დადგენა საყურადღებოა *S. Platensis*-ის ადსორბენტად გამოყენების ტექნოლოგიის დამუშავების საკითხებთან დაკავშირებით.

საინტერესოდ ჩავთვალეთ მსგავსი ექსპერიმენტის ჩატარება *S. Platensis*-ის სუსპენზიაში Zn-ისა და Cd-ის წყვილის უფრო მაღალ რაოდენობათა გამოყენების საშუალებით, კერძოდ, წინასწარ შერჩეულ იქნა ელემენტთა წყვილის 800, 1200 და 1600 მკლ რაოდენობები. მეორე ექსპერიმენტის მსვლელობა წარიმართა პირველი ექსპერიმენტის მსგავსად: აღებულ იქნა დისტილატით გარეცხილი *S. Platensis*-ის 824.4 მგ სველი წონა, რომელიც გახსნილ იქნა 1 ლ გარემოში. საწყისი pH = 8.61. სუსპენზია განაწილდა 4 მენზურაში, თითოეულში 200 მლ რაოდენობით. ერთ მენზურაში მოთავსდა Zn-ისა და Cd-ის წყვილის თითოეულის 800 მკლ მოცულობა (აღნიშვნა: 20), მეორე მენზურაში მოთავსდა 1200 მკლ მოცულობა (აღნიშვნა: 30), მესამეში მოთავსდა 1600 მკლ (აღნიშვნა: 40) და საკონტროლო სუსპენზია (აღნიშვნა: კ). ექსპერიმენტი მიმდინარეობდა სუსპენზიის უწყვეტი ბარბატირებისა და pH-ის მნიშვნელობათა მუდმივი კონტროლის პირობებში. მიღებული შედეგები გამოსახულია სურათზე 3.



სურათი 3. *S. Platensis*-ის მშრალი ბიომასის ცვლილება Zarrouk მკვებავ გარემოში ქიმიური ელემენტების Zn-ისა და Cd-ის წყვილის ერთდროულად წინასწარ დადგენილი თანაბარი რაოდენობით ჩატვითვისას საწყისი 7 დღის განმავლობაში.

სურათზე 3 წარმოდგენილია *S. Platensis*-ის მშრალი ბიომასის ცვლილება მკვებად გარემოში ქიმიური ელემენტების Zn-ისა და Cd-ის წყვილის ერთდროულად წინასწარ დადგენილი თანაბარი რაოდენობით ჩატვითვისას საწყისი 7 დღის განმავლობაში.

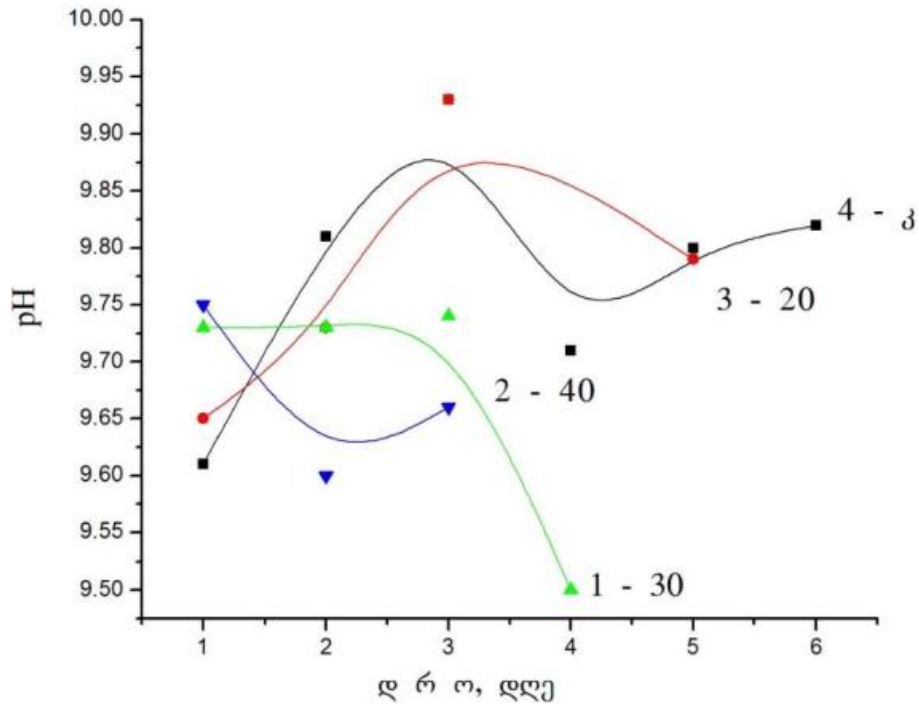
სურათზე 3 პირველად მითითებული ნომერი მრუდის ნომერია, ხოლო მეორედ მითითებული – ნიმუშის. როგორც **სურათიდან 3** ჩანს, 1-მრუდს შეესაბამება ნიმუშის ნომერი 30 (ელემენტთა წყვილის თანაბარი რაოდენობაა 1200 მკლ), 2-მრუდს შეესაბამება ნიმუშის ნომერი 40 (1600 მკლ), 3-მრუდს შეესაბამება ნიმუშის ნომერი 20 (800 მკლ) და 4-მრუდი წარმოადგენს საკონტროლო ნიმუშს. განვიხილოთ საკვლევ ელემენტთა წყვილის ქცევა დღეების მიხედვით. ექსპერიმენტის პირველ დღეს ერთმანეთს თითქმის ზუსტად ემთხვევა საკონტროლო ნიმუშისა და 40-ნიმუშის მნიშვნელობები, ხოლო ერთმანეთთან საკმაოდ ახლოსაა 20- და 30-ნიმუშების მნიშვნელობები (520 და 560 გ / ლ, შესაბამისად). მეორე დღეს ყველაზე დიდი მნიშვნელობისაა 20-ნიმუში, ხოლო ყველაზე მცირე მნიშვნელობა აქვთ 30- და 40-ნიმუშებს (0.027 და 0.036 გ / ლ. შესაბამისად). საკონტროლო ნიმუშის მნიშვნელობა 3-, 4-, 5- და 6-დღეებში აღემატება ყველა ნიმუშის მნიშვნელობას. მესამე დღეს ყველაზე მცირე მნიშვნელობა გააჩნია 30-ნიმუშს, ხოლო მეოთხე დღეს მან არსებობა შეწყვიტა. მეხუთე დღეს აღარ არსებობდა 30- და 40-ნიმუშებიც. ასეთივე მდგომარეობაში აღმოჩნდა მეექვსე დღეს 20-ნიმუშიც.

მიღებული შედეგების განხილვა გვაფიქრებინებს, რომ *S. Platensis*-ის ბიომასის დათრგუნვა 30- და 40-ნიმუშების შემთხვევაში იწყება უკვე მეორე დღიდან, ხოლო 20-ნიმუშის სიცოცხლის ხანგრძლივობა გრძელდება საწყისი ხუთი დღის ჩათვლით.

მეორე ექსპერიმენტის დროს შესწავლილი pH-ის მნიშვნელობები საფუძვლიანად განსხვავდება პირველი ექსპერიმენტის იგივე სიდიდეების მნიშვნელობებისაგან. მიღებული შედეგები წარმოდგენილია **სურათზე 4**.

სურათზე 4 გამოსახულია *S. Platensis*-ის სუსპენზიის pH-ის მნიშვნელობათა ცვლილება მასში ქიმიური ელემენტების Zn-ისა და Cd-ის წყვილის ერთდროულად წინასწარ დადგენილი თანაბარი რაოდენობით ჩატვითვისას საწყის დღეებში.

როგორც **სურათიდან 4** ჩანს, ექსპერიმენტის პირველ დღეს ერთმანეთთან ახლოსაა, ერთი მხრივ, 30- და 40-ნიმუშების, ხოლო, მეორე მხრივ, 20 და საკონტროლო ნიმუშების pH-ის მნიშვნელობები. მეორე დღეს ყველაზე მაღალი მნიშვნელობით გამოირჩევა საკონტროლო ნიმუშის pH, ხოლო ყველაზე მცირეა 40-ნიმუშისათვის. აღსანიშნავია 20- და 30-ნიმუშების pH მნიშვნელობათა სრული დამთხვევა. მესამე დღეს ასევე ზუსტად ემთხვევა ერთმანეთს საკონტროლო და 20-ნიმუშების pH-ის მნიშვნელობები, ხოლო 30- და 40-ნიმუშების მნიშვნელობათა შორის განსხვავება მცირეა. მეოთხე დღეს ტექნიკურ მიზეზთა გამო ვერ მოხერხდა 20- და 40-ნიმუშების pH-ის მნიშვნელობების გაზომვა. ამ დღეს მაღალი მნიშვნელობა გააჩნდა საკონტროლო ნიმუშს, ხოლო მის მნიშვნელობასთან შედარებით ცოტათი შემცირებულია 30-ნიმუშის pH-ის მნიშვნელობა. მეხუთე დღეს ერთმანეთს ემთხვევა საკონტროლო და 20-ნიმუშების მნიშვნელობები, ხოლო სხვა ნიმუშებში pH მნიშვნელობების გაზომვა არ მოხერხდა. მეექვსე დღეს შესრულდა მხოლოდ საკონტროლო ნიმუშის pH მნიშვნელობის გაზომვა (9.82). ზემოთ აღნიშნულიდან გამომდინარე ჩანს, რომ Zn-ისა და Cd-ის წყვილის ერთდროულად წინასწარ დადგენილი თანაბარი რაოდენობით ჩატვითვისას საწყისი დღეების განმავლობაში ბიომასის ცვლილების შესაბამისად იცვლება pH-ის მნიშვნელობაც.



სურათი 4. *S. Platensis*-ის სუსპენზიის pH-ის მნიშვნელობათა ცვლილება მასში ქიმიური ელემენტების Zn-ისა და Cd-ის წყვილის ერთდროულად წინასწარ დადგენილი თანაბარი რაოდენობით ჩატვითვისას საწყისი დღეების განმავლობაში.

ჩატარებული ექსპერიმენტების შედეგების განხილვა საშუალებას გვაძლევს გავაკეთოთ შემდეგი დასკვნები: ქიმიური ელემენტების Zn-ისა და Cd-ის წყვილის ერთდროულად წინასწარ დადგენილი თანაბარი რაოდენობით: 40, 200 და 400 მკლ, შესაბამისად, ჩატვირთვა *S. Platensis*-ის სუსპენზიაში საწყისი 1 – 7 დღის განმავლობაში არ იწვევს აღნიშნული წყალმცენარის ბიომასის ზრდის დათრგუნვას. 800 მკლ რაოდენობის ელემენტების ჩატვირთვისას ნიმუშის სიცოცხლის ხანგრძლივობა გრძელდება საწყისი ხუთი დღის ჩათვლით. რაც შეეხება სუსპენზიაში 1200 და 1600 მკლ რაოდენობით ელემენტთა ჩატვირთვას, შეიძლება ითქვას, რომ *S. Platensis*-ის ბიომასის დათრგუნვა იწყება უკვე მეორე დღიდან.

ექსპერიმენტების მიმდინარეობისას განსაზღვრული pH-ის მნიშვნელობათა შესახებ შეგვიძლია აღვნიშნოთ შემდეგი: *S. Platensis*-ის სუსპენზიაში Zn-ისა და Cd-ის წყვილის თანაბარი რაოდენობით: 40, 200 და 400 მკლ, შესაბამისად, ჩატვირთვა არ იწვევს pH-ის მნიშვნელოვან ცვლილებას, ხოლო 800, 1200 და 1600 მკლ-ის ჩატვირთვა იწვევს pH-ის მნიშვნელობათა საკმაოდ გამოხატულ ცვლილებას.

დამოწმებანი

1. C. Zarrouk. Doctoral Thesis, (Faculty of Sciences. University of Paris). 1966, Paris, Univ. Paris.
2. L. Campanella, G. Crezentini, P. Avino, A. Moaro. Analysis, 1998, 26, 210-214.
3. A. I. Belokobylski, E. I. Ginturi, N. E. Kuchava, E. I. Kirkesali, L. M. Mosulischvili, M. B. Frontasyeva, S. S. Pavlov, N. G. Aksenova. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2004, 259, 65-68.

4. T. Kalabegishvili, I. Murusidze, E. Kirkesali, A. Rcheulishvili, E. Ginturi, N. Kuchava, N. Bagdavadze, E. Gelagutashvili, M.V. Frontasyeva, I. Zinikovskaia, S. S. Pavlov, A. I. Dmitriev. *Ecolog.Chem. Eng.*, 2013, 20, 621-631.
5. ნ. კუჭავა. *Nano Studies*, 2014, 9, 119-126.
6. ნ. კუჭავა. *Nano Studies*, 2014, 10, 111-116.
7. L. Pene, C. Salisio, A. Lodi, G. L. Marriotini, A. Converto. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 2008, 70, 121-126.

**РАЗРАБОТКА НАНОТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ В ИНСТИТУТЕ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ
ИМ. ФЕРДИНАНДА ТАВАДЗЕ – ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ**

Г. Ф. Тавадзе, Л. С. Чхартишвили

Институт металлургии и материаловедения им. Фердинанда Тавадзе
Тбилиси, Грузия
chkharti2003@yahoo.com

Принята 27 мая 2016 года

Аннотация

Данная статья является публикацией доклада, сделанного директором Института металлургии и материаловедения им. Фердинанда Тавадзе (Тбилиси, Грузия) акад. НАН Грузии Г. Ф. Тавадзе в соавторстве с проф. Л. С. Чхартишвили, на пленарном заседании «Композиционные наноструктурные материалы – Получение, применение и ресурс» Научного совета по новым материалам при Комитете по естественным наукам Международной ассоциации академий наук (председатель совета: президент НАН Украины акад. Б. Е. Патон) 24 мая 2016 года в Институте электросварки им. Е. О. Патона (Киев, Украина).

Г. Ф. Тавадзе:

Глубокоуважаемый Борис Евгеньевич, искренне хочу поблагодарить Вас за возможность еще раз посетить прекрасный город Киев и возможность участвовать в работе сессии Ученого совета по новым материалам.

Разрешите передать Вам самые теплые пожелания от сотрудников Института металлургии и материаловедения им. Фердинанда Тавадзе, металлургов и материаловедов Грузии, а также от президента Национальной академии наук Грузии академика Георгия Квеситадзе.

Презентацию нашего доклада «Разработка нанотехнологий получения композиционных материалов в Институте металлургии и материаловедения им. Фердинанда Тавадзе – Достижения и перспективы» представим два докладчика. Первую часть «Ударостойкие и броневые нанокomпозиционные материалы, полученные методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в форме градиентных и мелкоструктурных керамик и металлокерамик» представлю я. Вторую часть презентации «Карбид и нитрид бора и другие боросодержащие керамики, получаемые химическими методами в наноструктурной форме, в том числе, в составе нанокomпозитов» продолжит старший научный сотрудник нашего института, профессор Леван Чхартишвили.

Ниже представлено содержание первой части нашего доклада:

“Ударостойкие и броневые нанокomпозиционные материалы, полученные методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в форме градиентных и мелкоструктурных керамик и металлокерамик”:

- Получение нанокomпозиционных материалов методом СВС:
 - Ударостойкие материалы:
 - Градиентные металлы–твердосплавные материалы;
 - Градиентные твердосплавные–мелкоструктурныеинтерметаллические материалы;
 - Мелкоструктурные керамические материалы;
 - Броневые материалы;
 - Мелкодисперсные карбонитриды бора;
- Применения нанокomпозитов, полученных методом СВС.

И так, целью нашего доклада является ознакомление уважаемых участников настоящей сессии с теми результатами по нанокomпозиционному материаловедению, которые в последние годы были получены в Институте металлургии и материаловедения им. Фердинанда Тавадзе.

В тематике сессии выделены три главных аспекта композиционных наноструктурных материалов. Это – их получение, применение и ресурс. Последний из них – изучение ресурса создаваемых материалов – приобретает все более и более важное значение. И в нашем институте начаты работы в этом направлении. Однако сегодня мы хотели бы сфокусироваться на первых двух – рассказать Вам о полученных нами нанокomпозитных материалах и показать перспективы их практического применения. Соответственно этой цели построен план нашего доклада.

Рассмотрим получение нанокомпозиционных материалов методом СВС. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) оказывается эффективным методом получения нанокomпозиционных материалов. В нашем Институте разработано несколько подобных технологий. Речь идет о материалах с повышенной ударостойкостью, в частности, предназначенных для изготовления броневых плит, как для индивидуальных средств защиты, так и для защиты легкой бронетехники, а также керамических прекурсоров подобных материалов.

Расширение области применения твердосплавных и керамических материалов с высокими физико-механическими свойствами (имеется в виду твердость, прочность при сжатии, стойкость к агрессивной среде и т.д.), которые при повышенных температурах в основном сохраняют эти свойства, ограничивается их хрупкостью – неспособностью противостоять импульсным воздействиям высокой интенсивности.

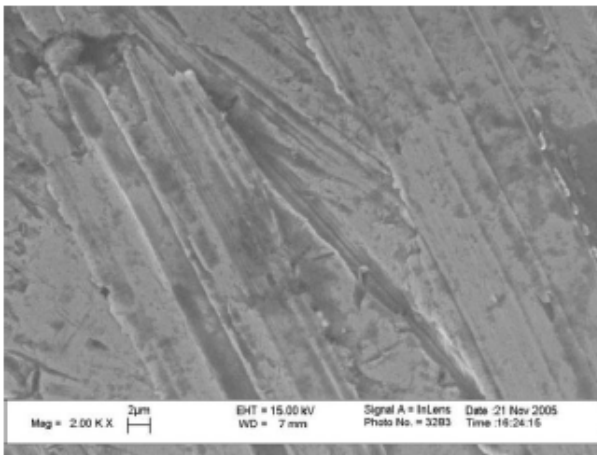
В принципе проблемы подобного рода разрешимы созданием градиентных или мелкодисперсных материалов. В Институте разработана технология получения ударостойких материалов методом СВС в режимах горения и теплового взрыва [1]. При этом были созданы не только градиентные и мелкодисперсные материалы, но также их «гибриды» – градиентные материалы, содержащие слои мелкодисперсных материалов.

Созданные градиентные материалы содержат слои из одного или нескольких тугоплавких соединений (бориды, дибориды, карбиды), а также слои металлов и сплавов на их основе. Примеры состава разработанных в Институте градиентных материалов

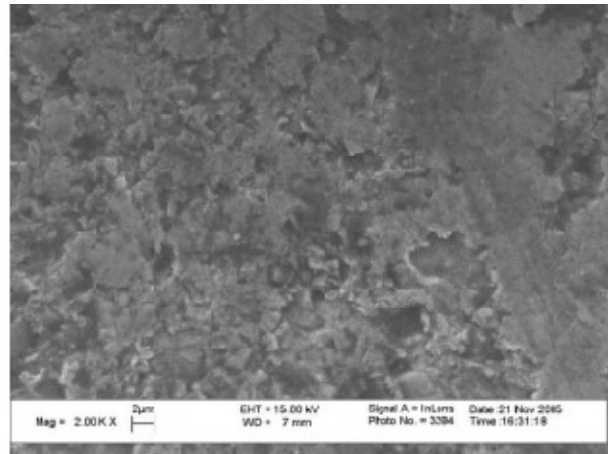
представлены в **Таблице 1**. Сюда входит ряд тугоплавких боридов и карбидов металлов (в основном титана), а также металлы (Ni, Cr, Ti, Cu) и их сплавы.

Таблица 1. Примеры состава градиентных материалов.

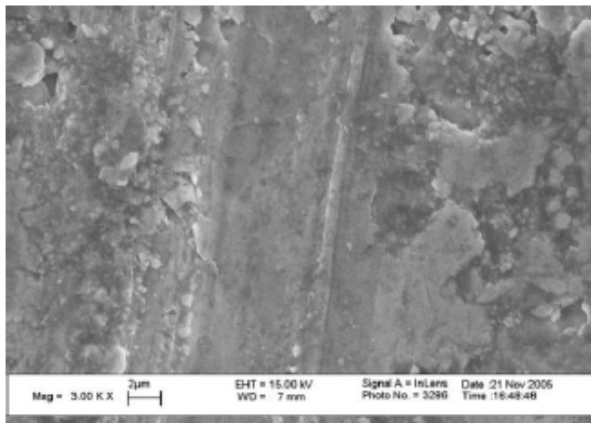
Тугоплавкие составляющие	TiB _{0.4} TiB _{0.5} TiB _{0.6} TiB ₂ (Ti,Cr)CMe ₂₃ C ₆ TiC
Металлы	NiCrTiCu
Сплавы	X20H80X40H60X17H2 X18H15Cr ₁₂ Fe ₃₆ Ti ₁₀



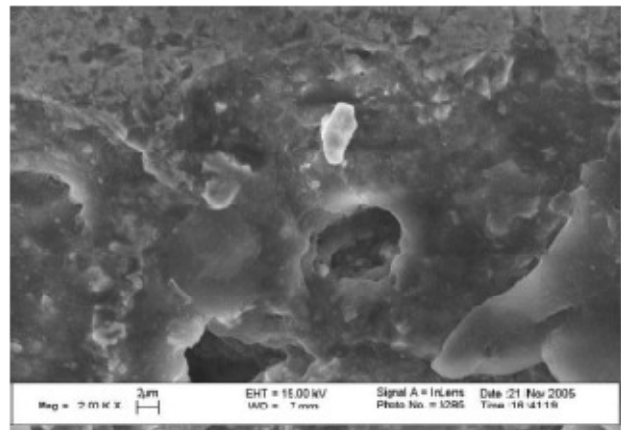
1-й слой



2-й слой



3-й слой



4-й слой

Рисунок 1. Микроструктура четырехслойного градиентного материала.

На **Рисунке 1** представлены микроструктура наиболее сложного среди полученных градиентных материалов – четырехслойного материала.

Для этих ультрадисперсных материалов резкое увеличение ударной устойчивости наблюдается в самом начале роста веса единичной площади, т.е. с увеличением толщины изделия. Следует отметить, что конструкция с данной ударостойкостью из градиентных материалов оказывается в среднем в 1.7-раза более легкой, чем конструкции из специальной высокопрочной стали, с такой же ударостойкостью.

Несколько слов о градиентных твердосплавных – мелкоструктурных интерметаллических материалах:

В отличие от описанных выше, в этих материалах металлические слои замещены мелкоструктурными (частично наноструктурными) интерметаллидными слоями. Использование интерметаллидов привлекательно из-за ряда их полезных свойств. Прежде

всего это – очень низкая плотность интерметаллидов на основе титана и алюминия, что приводит к высокому значению отношения прочности материала к его плотности.

В Институте разработан оригинальный метод получения однофазных интерметаллидов с ультрадисперсной структурой в системе Ti–Al. Микроструктура материала показана на **Рисунке 2**, что указывает на наличие фаз Ti₃Al, TiAl и TiAl₃.

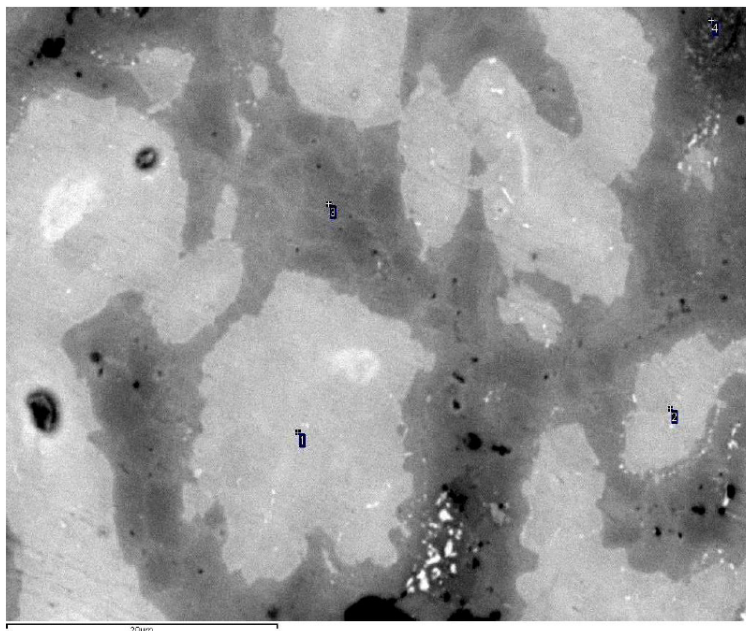


Рисунок 2. Микроструктура материала, полученного в Ti–Al системе.

Что же касается механизма образования дисперсной структуры, то он связывается с пластической деформацией высокой степени (~ 65 %), что имеет место на этапе перемешивания исходных компонентов, очень быстрым нагревом (за 4– 8 с) на этапе СВС синтеза в режиме теплового взрыва и, наконец, быстрым охлаждением продукта ниже критической температуры роста зерен компонентов.

Рассмотрим мелкоструктурные керамические материалы.

В Институте было предложено эффективное решение очень важной задачи создания мелкодисперсных керамических материалов на основе боридов, карбидов и нитридов методом СВС. Они получают в режиме горения, при котором расход энергии связан лишь с иницированием процесса СВС синтеза.

Были использованы две системы: Ti–B–N–Me и Ti–B–C–N–Me. Результаты элементного анализа материалов, полученных в этих системах приведены в **Таблице**, а их микроструктуры показаны на **Рисунке 3**.

Таблица 2. Химический состав фаз мелкоструктурных керамических материалов.

№	Элемент	Фаза Ti–C–N (1-я точка)		Фаза Ti–C–N (2-я точка)		Фаза Ti– B (3-я точка)	
		вес. %	ат. %	вес. %	ат. %	вес. %	ат. %
1	C	7.1	21.3	6.6	20.1	–	–
2	N	5.1	13.0	4.6	12.0	–	–
3	Ti	87.8	65.7	88.8	67.9	72.3	37.1
4	B	–	–	–	–	27.7	62.9

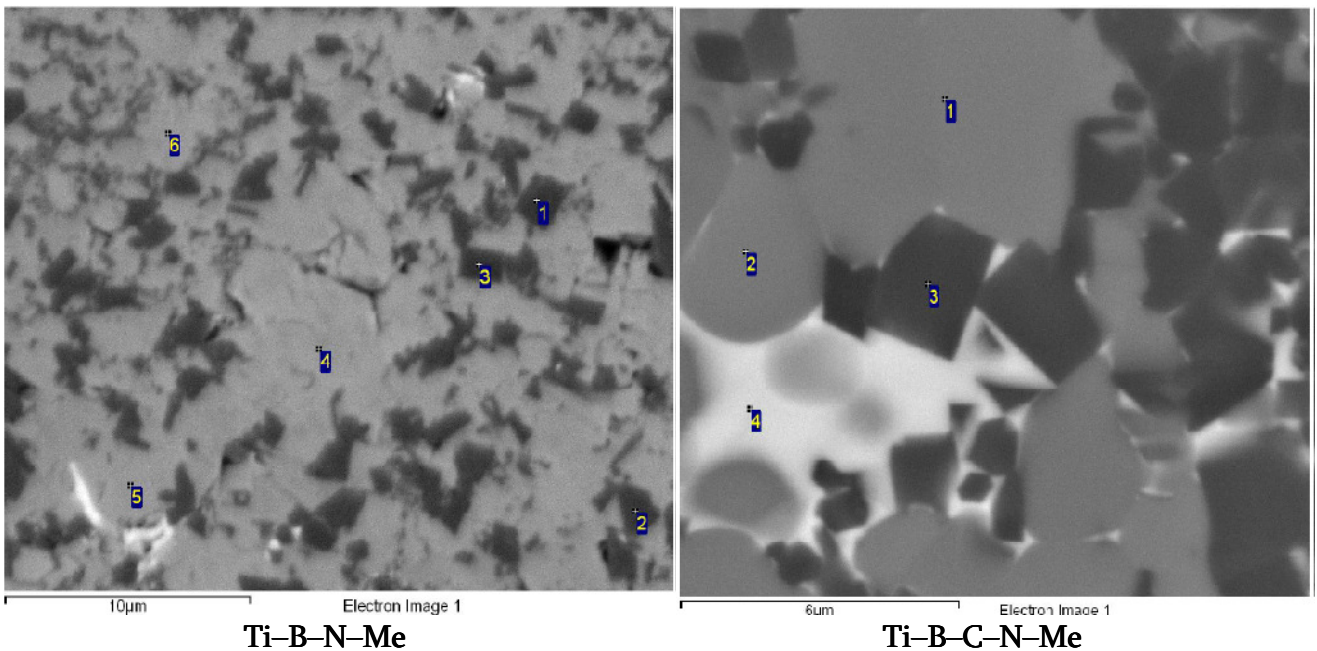


Рисунок 3. Микроструктуры полученных в системах Ti-B-N-Me и Ti-B-C-N-Me материалов.

Коснемся броневых материалов.

Когда в системах Ti-B-N-Me и Ti-B-C-N-Me, Me является медью, методом СВС удастся сформировать такие мелкодисперсные керамики, содержащие бориды, карбиды и нитриды, которые характеризуются настолько высокой ударостойкостью, что пригодны для изготовления броневых плит [2].

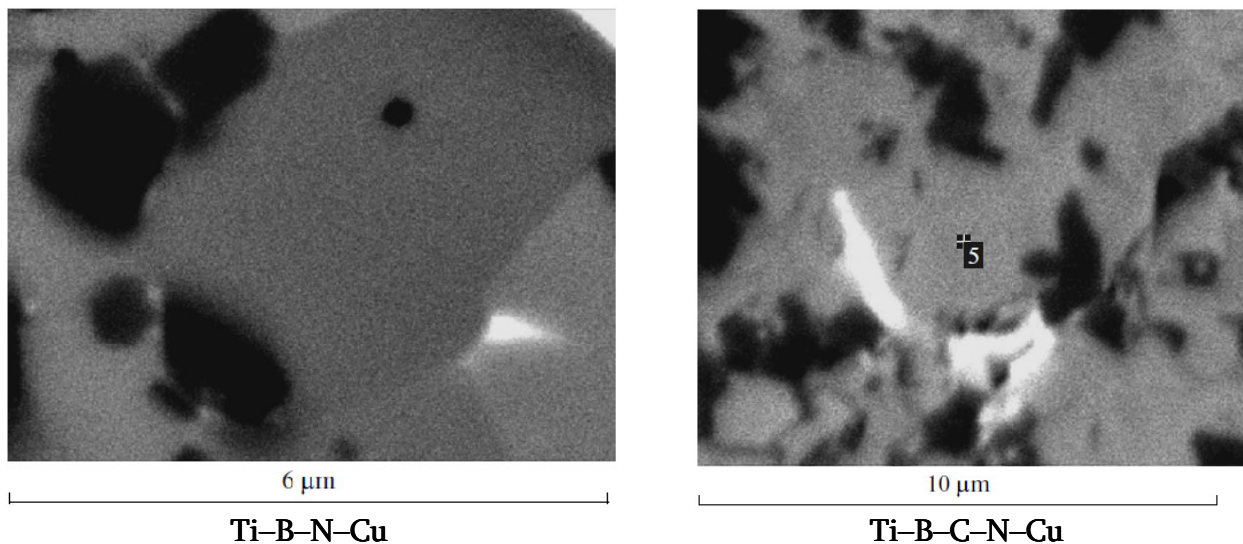


Рисунок 4. Микроструктуры полученных в системах Ti-B-N-Cu и Ti-B-C-N-Cu материалов.

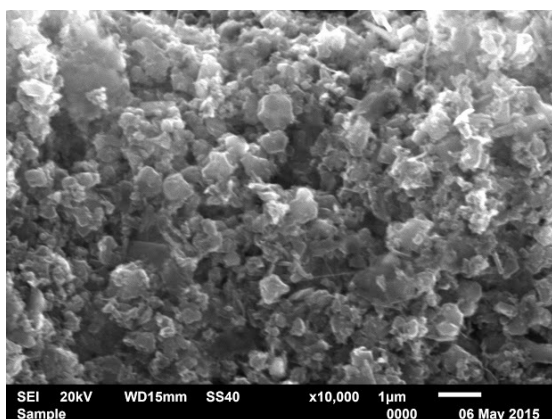
На **Рисунке 4**, показаны микроструктуры материалов, полученных в Институте в системах Ti-B-N-Cu и Ti-B-C-N-Cu. В первой системе светлые области соответствуют нанозернистой керамике Ti-N (размер зерен 120 – 130 нм), тогда как темные области, это – Ti-B керамика. Во второй же системе полученный материал на 90 – 95 % состоит из нанозернистой (размер зерен 90 – 100 нм) Ti-C-N керамической матрицы (серые области), которая легирована Ti-B керамикой (темные области).

Процессы, протекающие в этих системах, могут быть описаны следующим образом. Сначала плавятся легкоплавкие металлы титан Ti и медь Cu и получаемый расплав капиллярно распределяется на частицах бора B и углерода C. В первой системе атомы бора, входящие в нитрид бора BN, реагируют с титаном, и при этом производится газообразный азот, что дает не только борид, но и нитрид титана. Во второй системе углерод взаимодействует с нитридом бора, и образуются различные карбонитриды титана, а также – просто карбид титана. При охлаждении эти бориды, нитриды и карбонитриды титана фиксируются в форме мелких частиц.

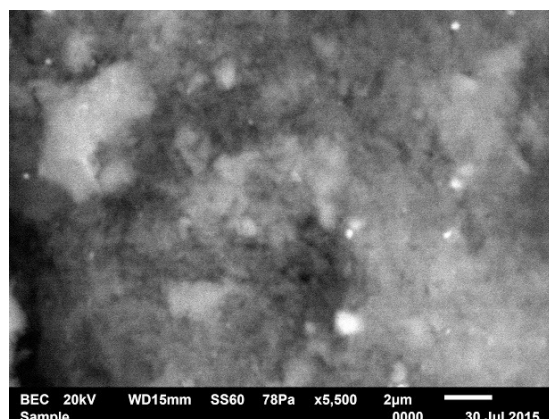
В оптимальных условиях получают практически беспористые (пористость 0.4 – 1.2 %) высокотвердые (твердость 91.5 – 93.3 HRA) и легкие (плотность 4.3 – 4.7 г / см³) компактные материалы. При поверхностной плотности 6.8 – 6.5 г / см² они выдерживают разовый динамический удар с энергией порядка 20000 Дж.

Коснемся мелкодисперсных карбонитридов бора.

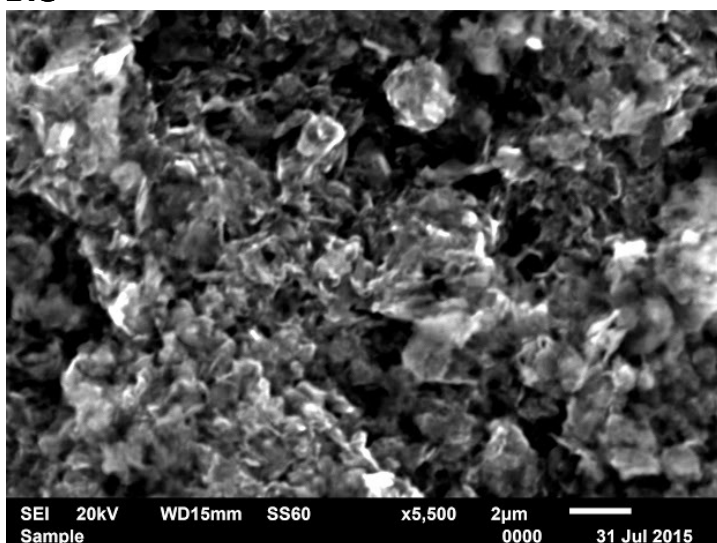
В Институте разработана СВС технология получения мелкодисперсных карбонитридов бора $B_xC_yN_z$, а также чистых карбида (B_4C) и нитрида (BN) бора, которые могут служить прекурсорами ударостойких нанокомпозитов [3]. Исходными материалами были оксид бора, графит или сажа, а также газообразный азот при высоком давлении. В любом случае восстанавливающим металлом был магний.



B_4C



BN



$B_xC_yN_z$

Рисунок 5. Микроструктуры и зернистости мелкодисперсных карбонитридов бора.

На **Рисунке 5** представлены микроструктуры и зернистости полученных карбида (B_4C), нитрида (BN) и карбонитрида бора ($B_xC_yN_z$). В зависимости от конкретных условий процесса и состава исходных материалов, в продукте меняются размеры зерен: от 50 до 360 нм. В случае $B_4C / B_xC_yN_z$ размер зерна порядка 400 – 200 нм, а для BN – ниже 100 нм.

Несколько слов о применении нанокompозитов, полученных методом СВС.

Как было подчеркнуто выше, все эти материалы, полученные методом СВС, могут использоваться для защиты от ударов.

Если при синтезировании нанокompозитных материалов используются бориды титана или других металлов, или карбид и нитрид бора, обогащенные изотопом бора ^{10}B , то может получиться многофункциональный материал, пригодный в специальных экстремальных условиях – материал будет не только ударостойким, но и ослабляющим поток тепловых нейтронов.

Одним из интересных применений разрабатываемых в Институте нанокompозитных материалов является изготовление керамических плит для индивидуальных средств защиты и защиты легкой бронетехники.

Известны также полимерные, т.н. кевларовые, бронежилеты, которых отличает высокий уровень защиты и удобство, связанное с легкостью и гибкостью материала. Дальнейшее усовершенствование подобных бронежилетов связывается с созданием т.н. жидкой брони, что означает пропитку кевлара гелем, содержащим наночастицы особо твердых материалов. При удачном подборе компонентов эта процедура повышает защитные свойства материала без потери его гибкости. В качестве нанопорошка чаще всего используется кварц, а в качестве технологии изготовления жидкой брони – метод «золь–гель» (что означает переход от коллоидального раствора – золя к коллоидному осадку – гелю). В настоящее время на базе Института апробируется применение с этой целью наночастиц карбида бора [4].

Посмотрим короткий фильм, в котором показано натурное испытание броне-плиты для защиты легкой бронетехники.

[Просмотр короткого фильма о полевых испытаниях разработанной броне-плиты]

Л. С. Чхартишвили:

Теперь разрешите продолжить доклад и ознакомить Вас с разработанными в Институте химическими методами получения нанокompозитов. План второй части доклада представлен ниже:

«Карбид и нитрид бора и другие боросодержащие керамики, получаемые химическими методами в наноструктурной форме, в том числе, в составе нанокompозитов»:

- Керамические нанокompозиционные материалы, полученные химическим методом:
 - Твердые композиционные материалы на основе наноструктурного карбида бора;
 - Трибологические композиционные материалы, модифицированные наноструктурным нитридом бора;
 - Твердые сплавы с нанокристаллическими компонентами;
 - Применения керамических нанокompозиционных материалов, полученных химическим методом;

- Металлокерамические наноконпозиционные материалы, полученные химическим методом:
 - Нанокристаллические лигатуры для модифицирования стали:
 - Нанокристаллические борсодержащие лигатуры;
 - Нанокристаллические лигатуры, содержащие корунд;
 - Композиции наноструктурного углерода с металлами;
 - Применения металлокерамических наноконпозиционных материалов, полученных химическим методом;
- Выводы.

Начнем с керамических наноконпозиционных материалов, полученных химическим методом.

В Институте разработан ряд химических технологий, позволяющих получать в наноструктурной форме те керамические материалы, которые служат прекурсорами важного с точки зрения применения класса твердых материалов. Это – нанокарбид и нитрид бора, а также нанопорошки некоторых боридов и корунда.

Рассмотрим твердые композиционные материалы на основе наноструктурного карбида бора.

Как известно, карбид бора обладает уникальными физико-механическими свойствами, такими, как высокий модуль упругости, высокое отношение твердость / плотность, повышенная износоустойчивость в агрессивных средах и т.д. Однако расширение области применения изделий из карбида бора ограничено из-за низкой ударной вязкости материала, его хрупкости и невысокой теплопроводности. В последний период во многих исследовательских центрах и, в частности, в нашем Институте усилия были направлены на создание т.н. гетеромодулярных керамик на основе карбида бора [5]. Эти композиционные материалы удачно сочетают свойства высоко модулярной керамики и эластичного металлического связующего. Нами использовались следующие связующие металлические сплавы: Cu – 67 мас. % / Mn – 33 мас. % и Cu – 78 мас. % / Ti – 22 мас. %.

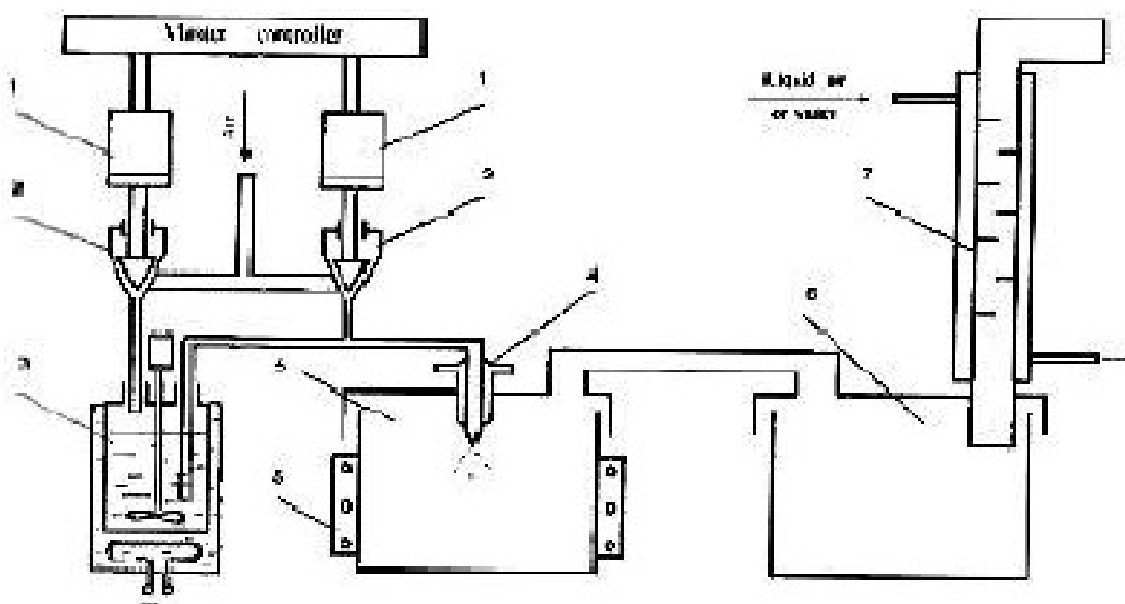


Рисунок 6. Блок-схема химического реактора для получения нанодисперсного карбида бора.

Но для получения подобного продукта прекурсорный карбид бора надо иметь в высокодисперсной форме. Разработанная в Институте технология позволяет получать [6], нанопорошки карбида бора из молекулярного водного раствора с бор- и углеродсодержащими компонентами при сравнительно невысоких температурах, около 400 °С. Конечный продукт, получаемый термообработкой при 1250 – 1600 °С, характеризуется усредненной химической формулой $B_{4.15}C$, а размеры частиц находятся в пределах 300 – 400 нм. На **Рисунке 6** представлена блок-схема химического реактора, специально построенного для получения нанодисперсного карбида бора.

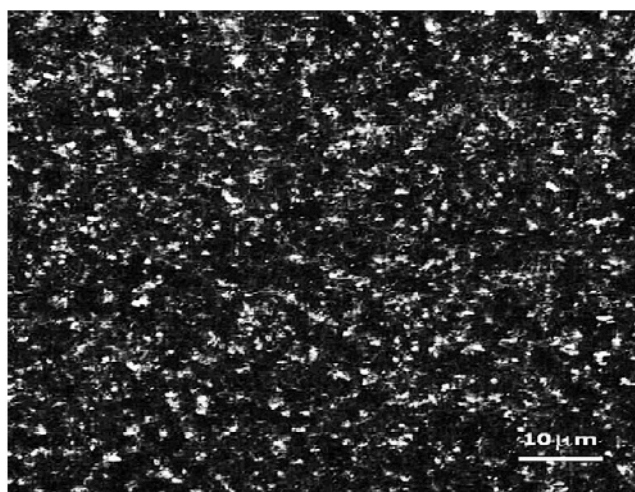


Рисунок 7. Микроструктура полированного образца $B_4C/CuMn$ металлокерамики.

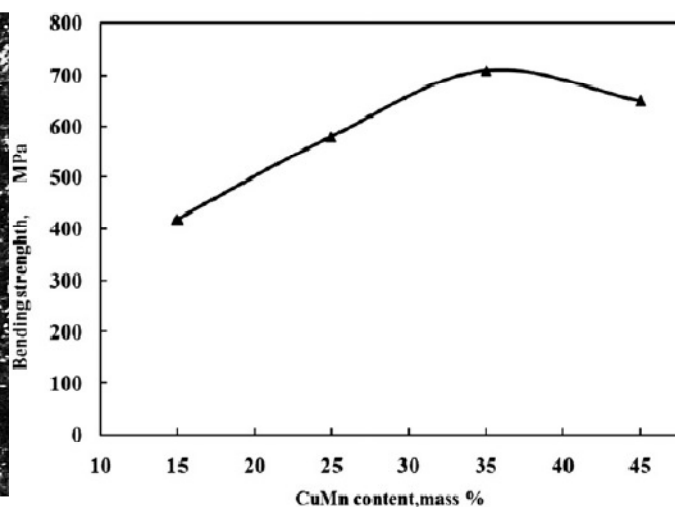


Рисунок 8. Зависимость прочности на изгиб металлокерамического нанокompозита от содержания связующей фазы.

С учетом требований, чтобы металлический связующий имел сильную адгезию и слабую реагируемость с карбидом бора, в дальнейшем в Институте была разработана технология [7] получения гетеромодулярной керамики в процессе пиролиза при 900 – 1100 °С из следующих прекурсоров: аморфный бор, полимеры с углеродными цепями и подходящие металлы (сплавы медь–марганец или медь–титан). На **Рисунке 7** показан пример микроструктуры полученной металлокерамики, а **Рисунок 8** демонстрирует зависимость прочности на изгиб от содержания связующей фазы в композите. Металлокерамический продукт обладает повышенными параметрами по ударостойкости и теплопроводности при сохранении полезных свойств карбида бора.

Как известно, металлокерамические материалы с матрицей из карбида бора, а также карбидов титана и вольфрама, успешно применяются в машино-, самолето- и ракетостроении, а также в атомной энергетике. Однако традиционные методы их получения практически исчерпали себя в направлении дальнейшего повышения свойств. Этой цели можно добиться лишь формированием наноструктур с частицами, размеры которых не превышают 100 нм.

В Институте был разработан метод получения нанокристаллических порошков широкого спектра [8]. Его суть заключается в распылении жидких растворов солей соответствующих компонентов и высокомолекулярных углеводородов в реакторе с

восстановительной или карбидобразующей средой при температурах 500 – 950 °С. Каждая частица получаемых порошков состоит из карбидов бора, титана и вольфрама (B_4C , TiC , WC) и цементирующих металлов или сплавов – никель, кобальт, сплавы меди с марганцем и титаном (Ni , Co , $CuMn$, $CuTi$). Специально изготовленная установка ИПС (искрового плазменного синтеза), см. **Рисунок 9**, позволяет провести эффективное компактирование этих порошков. Структуры полученных нанокompозитных материалов представлены на **Рисунках 10, 11 и 12**.

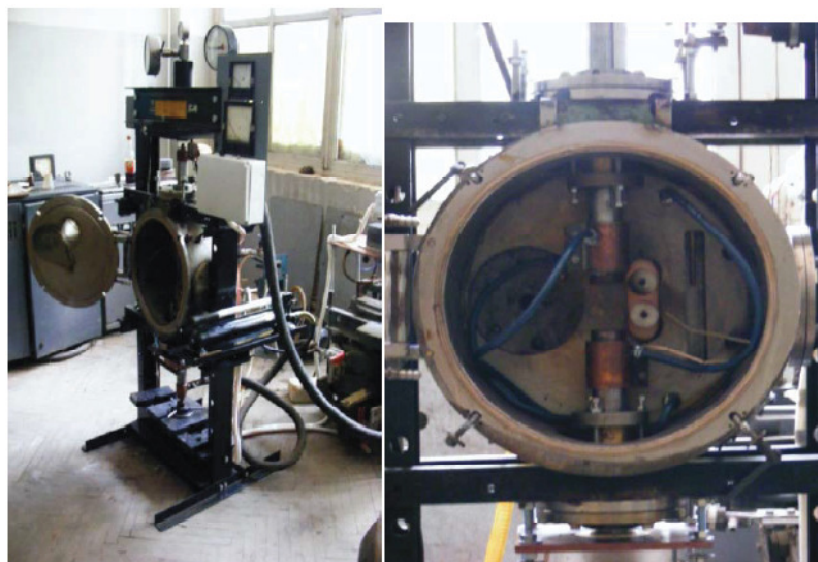


Рисунок 9. Общий вид и камера компактирования установки искрового плазменного синтеза.

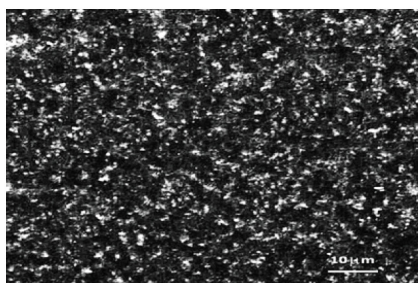


Рисунок 10. Микроструктура металлокерамики $V_4C-CuMn$.

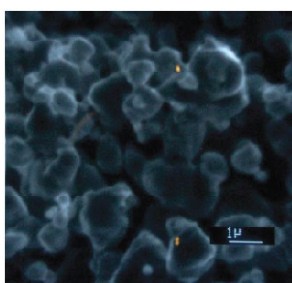


Рисунок 11. Изображение излома компактированного образца $TiC-Ni$ (10 мас. %).

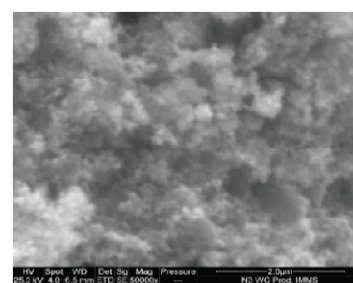


Рисунок 12. Порошок металлокерамики $WC-Co$ (10 мас. %).

Теперь рассмотрим трибологические композиционные материалы на основе наноструктурного нитрида бора.

С целью увеличения дисперсности продукта синтеза наноструктурного нитрида бора гексагональной модификации в Институте были испытаны шихты самого различного содержания [9]. Анализ результатов проведенных исследований продуктов приводит к заключению, что с точки зрения снижения температуры процесса наиболее эффективен способ получения нанопорошков нитрида бора: это – реагирование буры и мочевины в потоке аммиака при 1000 °С (т.е. среди реагентов присутствует газообразный аммиак, вместо газообразного азота). При этом дисперсность порошков, получаемых из водяных растворов, оказывается выше, чем при механическом смешивании компонентов.

Типичные размеры частиц составляют 100 – 150 нм, размеры агломератов частиц 2 – 3 мкм, а максимальная удельная поверхность $8.87 \text{ м}^2 / \text{г}$.

Была разработана морфологическая модель нанопорошков нитрида бора [10 – 12]. Согласно этой модели (**Рисунки 13 и 14**), частицы обладают дискообразной формой с приблизительно неизменным аспектным соотношением – отношением радиуса диска к его толщине. Параметры модели следующие: аспектное соотношение $\eta = r / h \approx 5.32$ (h – толщина, а r – радиус диска) и плотность $\rho \approx 2.28 \text{ г} / \text{см}^3$. На этой модели основывается методика оценки с удовлетворительной точностью удельной поверхности порошка по измеренным размерам частиц.

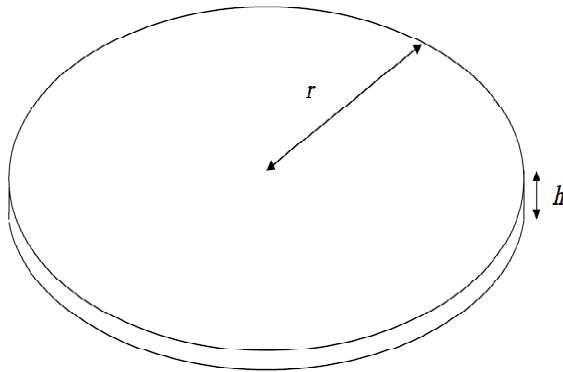


Рисунок 13. Дискообразная модель частицы нанопорошка нитрида бора.

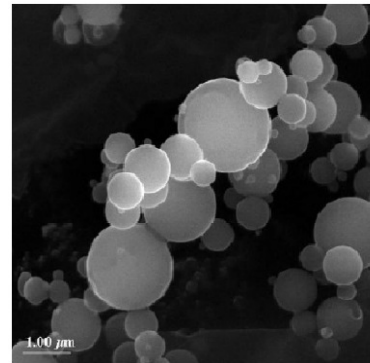


Рисунок 14. Формы реальных частиц нитрида бора, синтезированного из боратного прекурсора.

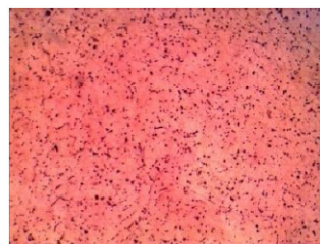


Рисунок 15. Микроструктура ($\times 400$) поверхности композиционных образцов латуни + 1 вес. % h-BN, полированных механически (а) и химически (б),

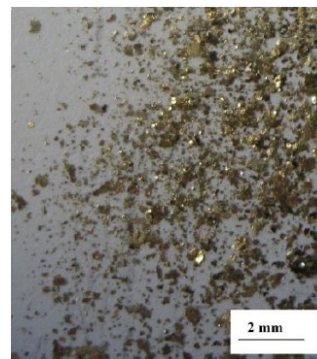
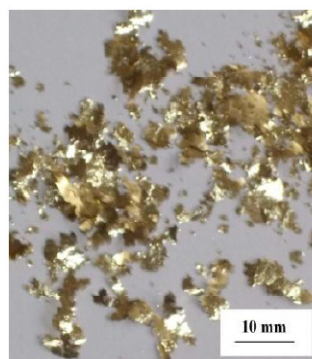


Рисунок 16. Продукты износа чистой и легированной нано нитридом бора (1 вес. % h-BN) латуни при одинаковых нагрузках.

С использованием синтезированных нанопорошков в Институте были получены металлокерамические композиты – латунь и железо с нановключениями нитрида бора – со сниженным износом [13 – 15]. На **Рисунке 15** представлены поверхности образцов, полированных механически и химически, а на **Рисунке 16** сравниваются продукты износа чистой и легированной нано нитридом бора латуни при одинаковых нагрузках.

Следующая тема, разрабатываемая в Институте в этом направлении, это – твердые сплавы с нанокристаллическими компонентами.

Ряд деталей сельскохозяйственных, строительных, горнодобывающих и других машин специального назначения, а также транспорта высокой проходимости, работает при экстремальных нагрузках, в частности в условиях сильного абразивного износа, что приводит к существенному сокращению срока службы подобной техники. Одним из наиболее эффективных подходов к решению проблемы является защита таких деталей борсодержащими покрытиями, которые характеризуются особенно высокой износостойкостью.

Сотрудниками Института было предложено [16] создавать покрытия из порошковых композиций на основе диборидов хрома (CrB_2) и/или титана (TiB_2), содержащих нановключения корунда (Al_2O_3). Они должны иметь высокое сопротивление к изнашиванию, удачно сочетаемое с твердостью, коррозионной стойкостью и другими полезными свойствами.

Для прогнозирования условий получения оптимальных составов $\text{CrB}_2\text{-TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ композиций был проведен термодинамический анализ восстановления смеси хлоридов хрома и титана в присутствии различного количества бора. В расчетах учитывалось, что содержание оксида алюминия в конечном продукте, образовавшегося вследствие восстановления оксида титана и борного ангидрида металлическим алюминием, не должно превышать 5 – 8 %. Этот анализ показал, что в необходимых кинетических условиях, процесс может протекать при сравнительно низких температурах, а в присутствии в системе бора в стехиометрическом количестве создаются благоприятные условия для появления диборидов хрома и титана.

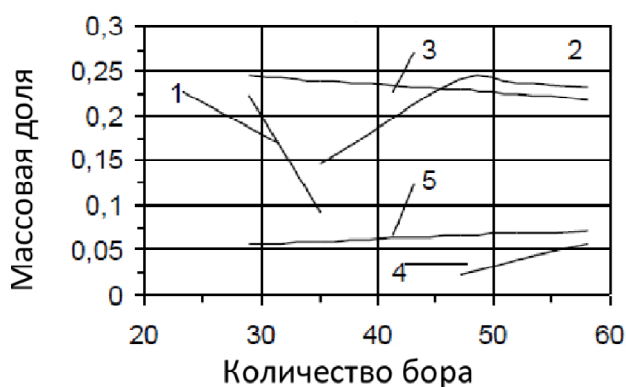


Рисунок 17. Зависимость равновесного содержания конденсированной фазы от количества бора в реакционной смеси при 1300 К: 1 – CrB, 2 – CrB₂, 3 – TiB₂, 4 – B и 5 – Al₂O₃.

На **Рисунке 17** представлена зависимость равновесного содержания конденсированной фазы от количества бора в реакционной смеси при 1300 К.

Преимуществом алюминиево-термического процесса следует считать низкую упругость пара образовавшегося вторичного продукта – треххлористого алюминия.

Начиная с 180 °С он эффективно испаряется, что безусловно положительно влияет на реализацию технологического процесса в крупно-лабораторном масштабе. Улавливание возогнанного треххлористого алюминия осуществляется его барбатированием в расплаве хлористого натрия с образованием комплексной соли NaAlCl_4 .

Механизм образования боридных фаз объясняется тем, что в процессе взаимодействия реагентов выделяется большое количество тепла (примерно 1375 ккал для получения 1 кг диборидов $(\text{Cr}, \text{Ti})\text{B}_2$), которое вызывает резкое повышение температуры в реагирующей смеси. В это время активно протекает процесс диффузии между образующимися порошками, находящимися в тесном контакте.

Технологическая схема реализации процесса получения порошков $(\text{Cr}, \text{Ti})\text{B}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ включает: перемешивание реагентов шихты в шаровой мельнице; прессование перемешанной смеси; восстановление шихты в шахтной печи в атмосфере инертного газа; разрыхление и стирание спека; просев порошка. Выход пригодной продукции составляет не менее 95 %. Частицы порошка боридов имеют, в основном, губчатую форму. Фиксируется также осколочная форма частиц. Характеристики порошкового продукта таковы: размер частиц < 40 – 80 мкм, плотность по насыпному весу 1.22 – 1.28 г / см² и плотность утряски 1.6 – 1.9 г / см³.

Наиболее приемлемым методом получения плотных образцов является метод горячего прессования. Сочетая процессы прессования и спекания, этот метод позволяет получить готовые изделия с плотностью, близкой к теоретической. Параметры технологии следующие: интервал температур 1600 – 1700 °С, давление 300 – 350 кг / см² скорость нагрева (на прессе): 20 – 250 °С / мин и пористость стержней: < 3 %.

Несколько слов о применении керамических нанокомпозиционных материалов, полученных химическим методом.

Коротко перечислим те области техники и технологий, где могут найти успешное применение керамические нанокомпозиционные материалы, которые были получены химическими методами, разработанными в Институте.

Нано карбид бора можно использовать для создания металлокерамических нанокомпозиций на основе карбида бора и металлических связующих, например, сплавов меди с марганцем или титаном CuMn и CuTi , которые очень перспективны для производства износостойких машинных деталей, работающих в экстремальных условиях.



Рисунок 18. Сопло Вентури для водоструйной резки из TiC-Ni (10 мас. %).



Рисунок 19. Резец твердых материалов, изготовленный из WC-Co (10 мас. %).

На **Рисунках 18** и **19** наглядно представлены два образца практическищгщ применения карбидных металлокерамических наноматериалов – это сопло Вентури для водоструйной резки и резец особо твердых материалов, Они изготовлены в Институте.

Непосредственно нанопорошки нитрида бора можно применять в качестве твердофазной добавки к жидким смазочным материалам.

Расчеты, учитывающие структуру порошков нитрида бора, приводят к оценке концентрации центров поглощения тепловых нейтронов, т.е. атомов изотопа бора ^{10}B , этим материалом: $(6.7 - 16.5) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$.

Как отмечалось выше, введение добавок нанопорошков нитрида бора должно снизить их износ. Из **Рисунка 20** видно, что в обоих случаях(как латуни, так и железа) наибольшее снижение износа имеет место при 1 вес. % добавки нитрида бора).

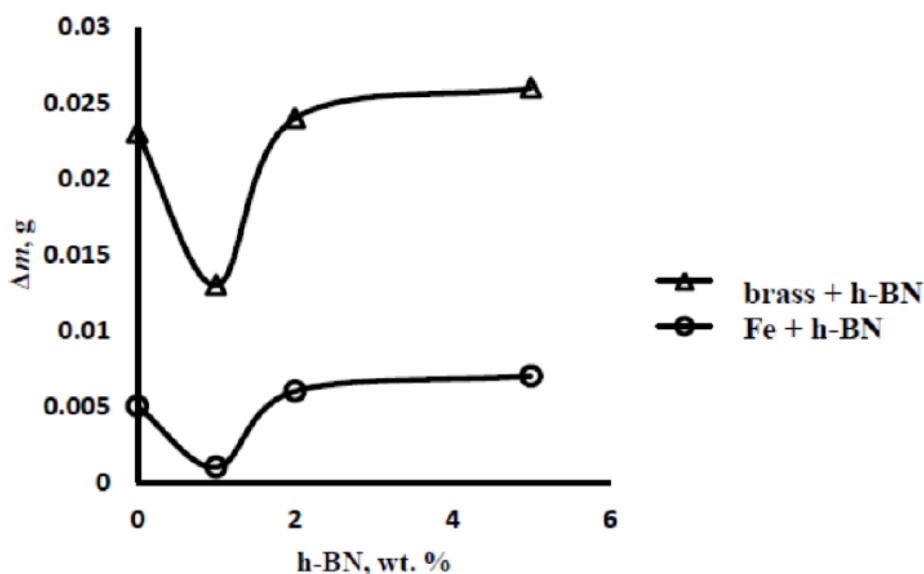


Рисунок 20. Зависимость степени износа композитных материалов от содержания нитрида бора.

Поскольку износостойкие покрытия $\text{CrB}_2\text{-TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ содержат бор, они могут также совместить функции нейтронных щитов. Прежде всего, для оценки нейтронопоглощающей способности порошкового композиционного материала была разработана методика [17] теоретического определения объемной концентрации или, что эквивалентно, массы поглощающего агента – в рассматриваемом случае атомов изотопа бора ^{10}B – в композитном материале, см. **Таблицу 3**.

Таблица 3. Массы компонентов и концентрации атомов бора в композиционных покрытиях $\text{CrB}_2\text{-TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

i	Компонент	Состав образцов M_i , г							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	CrB_2	74	0	74	74	0	0	74	74
2	TiB_2	0	71	0	0	71	71	71	71
3	Al_2O_3	0	0	7,5	4	7	4	15	7,5
$N, 10^{22} \text{ см}^{-3}$		8,1	7,2	7,2	7,6	6,5	6,8	6,8	7,2

Перейдем к металлокерамическим нанокпозиционным материалам, полученным химическим методом. В Институте разработан ряд технологий, по которым непосредственно получают металлокерамические наноматериалы. Это – прежде всего лигатуры стали. Сюда, также, можно отнести металлосодержащие наноструктуры углерода.

Нанокристаллические лигатуры для модифицирования стали.

Перспективы развития черной металлургии во многом определяются возможностью удовлетворения постоянно растущих требований к качеству металла при минимальном расходовании легирующих компонентов. С использованием нанопорошков в качестве лигатур возможно достичь значительного улучшения характеристик стали.

По некоторым оценкам, доля рынка производства нанопорошков во всей индустрии сталисоставляет около 9 %, при годовом росте около 14 %.

Нанокристаллические борсодержащие лигатуры.

Использование бора открывает новые возможности для получения экономно легированной стали, эксплуатационные характеристики которой во многих случаях не только не уступают, но и превосходят уровень свойств стали, получаемой с применением традиционной системы легирования.

Бор существенно повышает качество металла при добавке в чугун и сталь в количестве 10^{-4} – 10^{-3} %, а это на 2 – 4 порядка меньше расхода других легирующих элементов (например, хрома, марганца, молибдена или никеля), применение которых позволяет получить требуемое повышению прокаливаемости и прочности низко- и среднелегированной стали.

Использование бора, как микролегирующего элемента, на сталеплавильных заводах практикуется в виде ферробора и некоторых других борсодержащих лигатур. Однако существенные различия плотности фаз и значительный перегрев металла (300 – 500 °С) над температурой ликвидуса перед его выпуском из печи, приводит к ликвации практически всех контролируемых элементов в слитке. Это обуславливает уменьшение эффективности «действия» бора и воспроизводимости свойств.

Поиск новых технологических решений для получения и применения микролегирующих сплавов с бором привел нас к сплавам Fe–B и Fe–B–Al₂O₃ [18]. В качестве шихтовых материалов для получения указанных сплавов использовались: хлориды железа и алюминия FeCl₃·6H₂O и Al₂O₃·6H₂O, борный ангидрид B₂O₃ и сахароза C₁₂H₂₂O₁₁.

Трехэтапный технологический процесс получения сплавов Fe–B и Fe–B–Al₂O₃ заключается в следующем. На первом этапе, шихтовой раствор заданного распыляется на корундовую подложку, нагретую до 250 – 300 °С. Образующийся порошок помещается в реторту, где происходит восстановление водородом при температуре 800 – 870 °С (второй этап). На третьем этапе, восстановленный порошок помещается в другую реторту, где выдерживается в атмосфере аргона при 1100 – 1200 °С.

Согласно показанным на **Рисунках 21** и **22** рентгенодифрактограммам при 1100 и 1200 °С, фаза FeB начинает формироваться при 1000 °С. С повышением температуры начинает формироваться также фаза Fe₂B и при 1200 °С образуется двухфазная система FeB–Fe₂B. Оценка геометрических размеров наночастиц показала, что они находятся в пределах 40 – 80 нм.

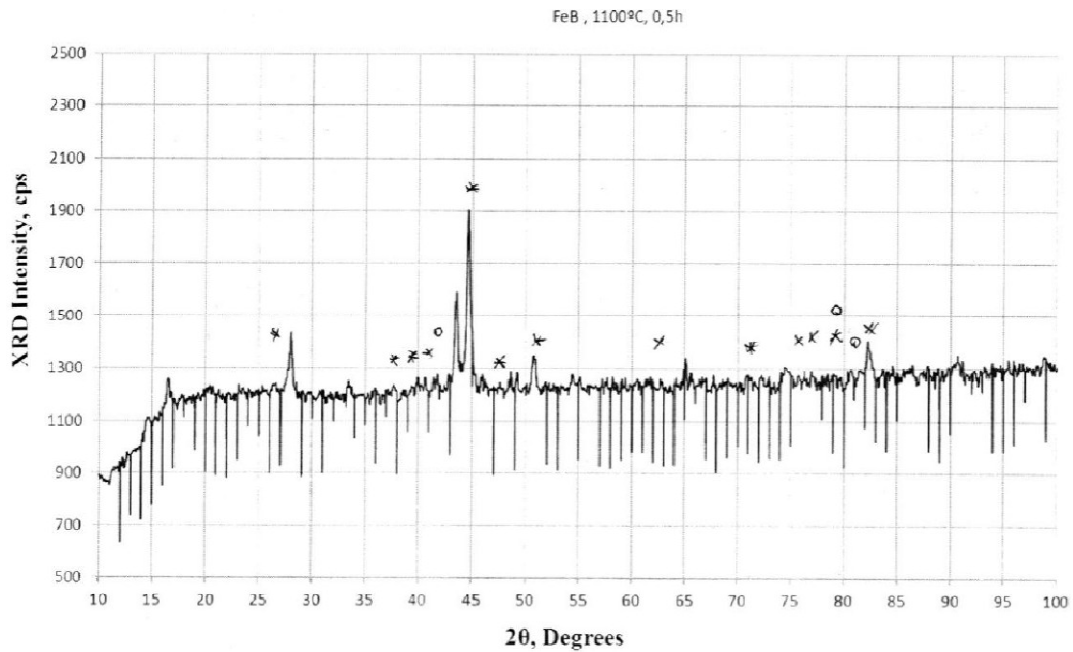


Рисунок 21. Рентгенодифрактограмма FeB при 1100 °С (* – FeB и ° – Fe₂B).

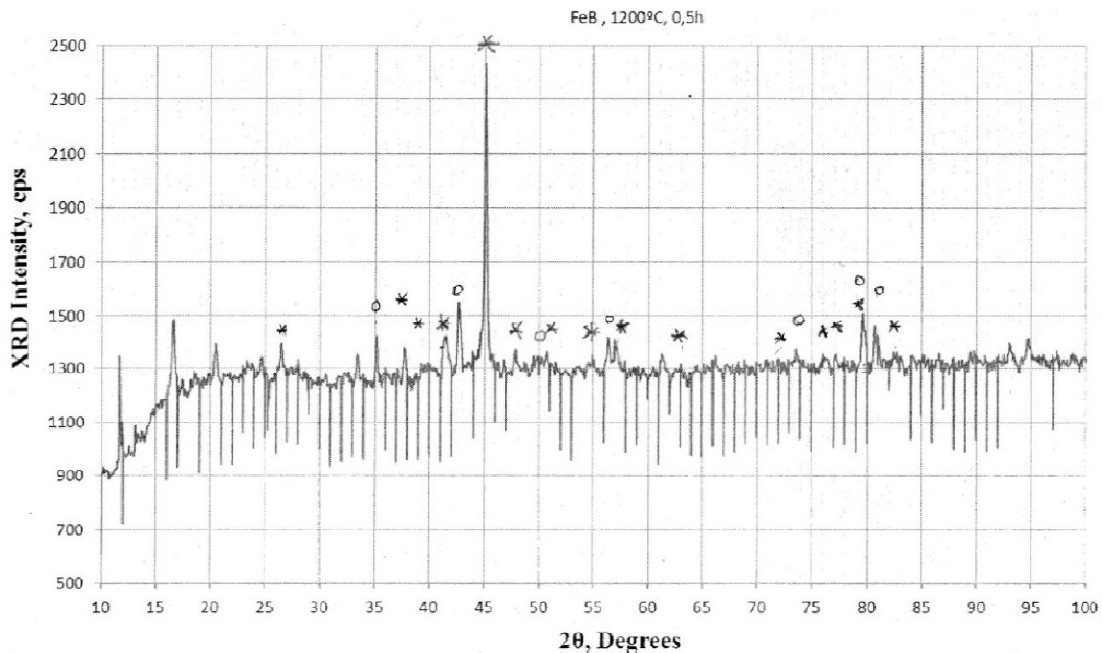


Рисунок 22. Рентгенодифрактограмма FeB при 1200 °С (* – FeB и ° – Fe₂B).

Нанокристаллические лигатуры, содержащие корунд.

На основе анализа результатов прежних исследований было установлено, что наибольшее влияние на свойства стали имеет тогда, когда не только нанолигатура распределена в металле однородно, но и сами наночастицы однородны по своим компонентам. В Институте были разработаны [19] технологии получения нанопорошков следующих составов:

- Fe (78 – 82 вес. %) – Co (9 – 11 вес. %) – Al₂O₃ (9 – 11 вес. %)
- Fe (78 – 82 вес. %) – Ni (9 – 11 вес. %) – Al₂O₃ (9 – 11 вес. %)
- Fe (78 – 82 вес. %) – Mo (9 – 11 вес. %) – Al₂O₃ (9 – 11 вес. %)
- Fe (56 – 64 вес. %) – Co (9 – 11 вес. %) – Ni (9 – 11 вес. %) –
– Mo (9 – 11 вес. %) – Al₂O₃ (9 – 11 вес. %)

Кроме металлов, модифицирующих сталь, все они содержат корунд. Оксид алюминия нужен, чтобы затормозить возникновение дислокаций в процессе кристаллизации, а также –формировать дополнительные центры зарождения совместно с атомами Fe, Ni, Co и Mo. В качестве материалов шихты используются хлориды железа, алюминия, никеля и кобальта FeCl₃, AlCl₃, NiCl₂ и CoCl₂, а также оксид молибдена MoO₃.

На первом этапе процесса в нагретом до 250–300 °С реакторе разбрызгиваются водные растворы этих соединений и получаемый сырой продукт выдерживается в течение 2 часов до полного удаления влаги. Промежуточный продукт является смесью оксидов Fe, Al, Ni, Co, и Mo.

На втором этапе этот материал загружается в реторту, где в водородной атмосфере при температуре 850 – 900 °С производится селективное восстановление этих оксидов.

Конечный продукт – это мелкодисперсный порошок.

Микрорентгеноструктурным исследованием (**Рисунок 23**) установлено, что в полученных порошках все компоненты находятся в наноразмерном состоянии и равномерно распределены в объеме сплава, включая оксид алюминия. Размер наночастиц 30 – 90 нм.

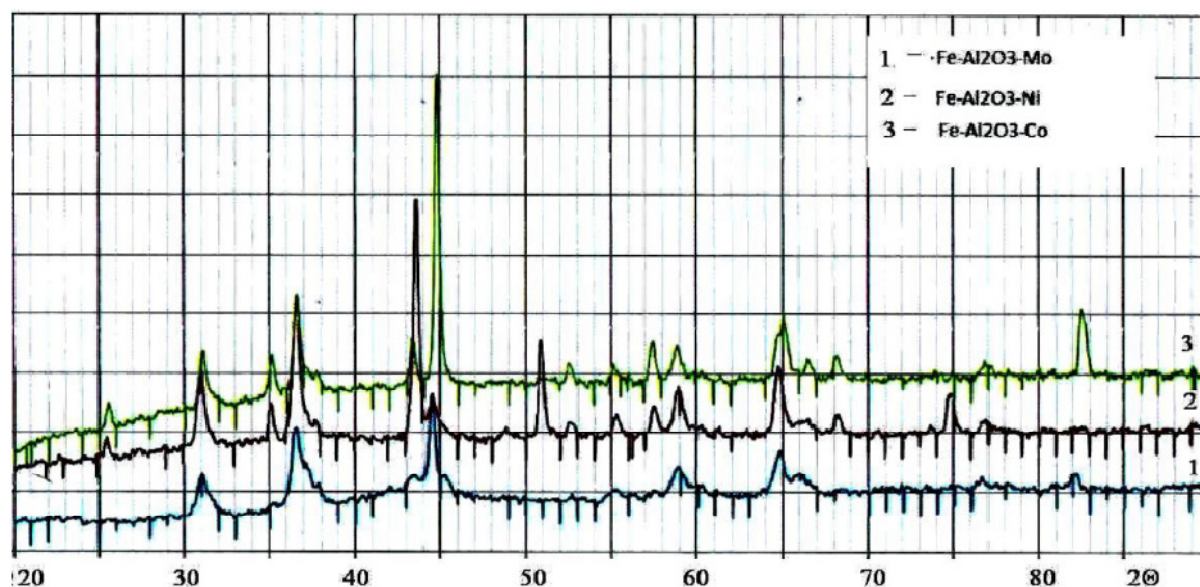


Рисунок 23. Рентгенодифрактограмма наносплава Fe–Co–Ni–Mo–Al₂O₃.

Композиций наноструктурного углерода с металлами.

На тенденцию быстрорастущего интереса к наноматериалам на основе углерода Институт откликнулся разработкой технологии получения углеродных наносистем, легированных металлами [20, 21]. Конкретно, углеродные нановолокна и кластеры, легированные ферромагнитными металлами, получались в процессе пиролиза пара циклического гидродорода, а также химическим осаждением из пара (ХОП).

Рисунок 24 показывает созданную для этой цели технологическую установку.Metalloуглеродные нанокомпозиты получают из этилового спирта (или другого гидродорода) в температурной области 500 – 1200 °С. Изменением температуры, парциального давления кислорода, количества (или плотности) гидрокарбона, скорость перемещения пиролизованной массы в реакторе и условия на поверхности подложки возможно получать наносистемы самых различных размеров и форм. В частности, при температуре 700 °С на железной подложке получались почти сферические углеродные

наночастицы со средним диаметром 80 – 200 нм и нанотрубки около 1 мкм в длину и 200 нм по диаметру (Рисунок 25). Этот материал имеет форму ферромагнитного нанопорошка, легированного железом до уровня 2.1 ат. %. В частицах железо сконцентрировано в центре, а в нанотрубках – на одном из концов.

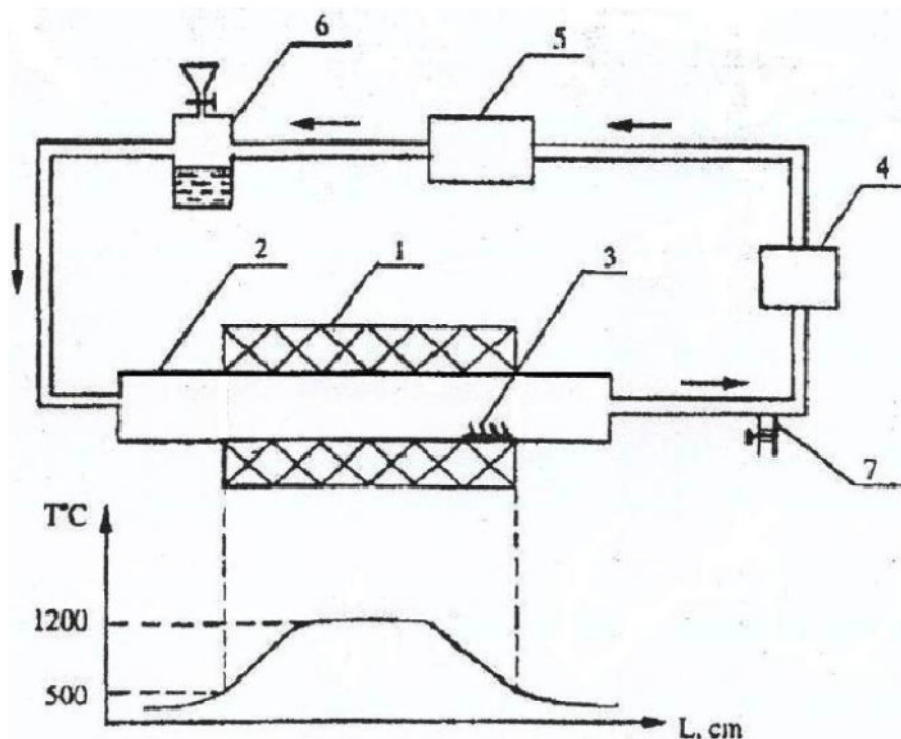


Рисунок 24. Технологическая установка для получения наносистем углерода.

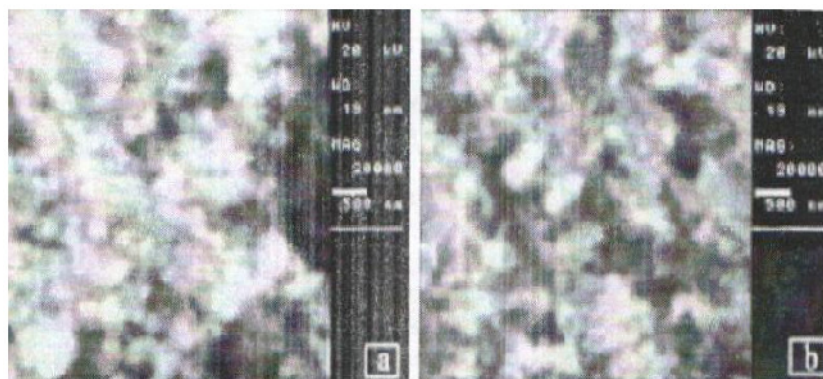


Рисунок 25. Изображения магнитного порошка наноуглерода, легированного железом.

И наконец, несколько слов о применении металлокерамических нанокomпозиционных материалов, полученных химическим методом. Перечислим возможные области применения этих металлокерамических материалов.

Образующиеся в лигатуре соединения железа и бора играют роль дисперсных включений в металлической матрице и, следовательно, являются эффективными барьерами для движущихся при пластической деформации дислокаций. Но они не блокируют передвижение дислокаций, что означает повышение предела прочности материала с сохранением исходных пластических характеристик матрицы.

Сплавы Fe–Co–Ni–Mo–Al₂O₃ можно использовать для модифицирования стали путем продувки жидкого металла в ковше.

Что же касается металлоуглеродных наноконкомпозитов, из них можно получать металлы и их оксиды высокой чистоты.

В заключение еще раз перечислим те объекты наноматериаловедения, по которым ведутся исследования и разработки в Институте металлургии и материаловедения им. Фердинанда Тавадзе. Это:

- ударостойкие и броневые наноконпозиционные материалы, полученные методами СВС в форме градиентных и мелкоструктурных керамик и металлокерамик;
- карбид и нитрид бора и другие борсодержащие керамики, получаемые химическими методами в наноструктурной форме, в том числе, в составе наноконкомпозитов;
- наноконпозиционные металлокерамики, получаемые химическими методами и предназначенные для лигатур упрочненной стали, а также получения чистых металлов и металлооксидов.

Мы открыты для развития сотрудничества по всем этим и смежным проблемам с другими исследовательскими институтами, представленными на данной сессии.

Благодарю за внимание!

Ссылки

1. З. Асламазашвили, Г. Захаров, Г. Ониашвили, Г. Тавадзе, Г. Микаберидзе, М. Чихрадзе, М. Поладашвили. Разработка методом СВС ударостойких материалов. В сб.: Докл. 2-й Междунар. конф. «Современные технологии и методы неорганического материаловедения», 2015, Тбилиси, Сачино, 107-120
2. G. Sh. Oniashvili, Z. G. Aslamazashvili, G. V. Zakharov, G. F. Tavadze, M. N. Chikhradze, T. A. Dzigrashvili, A. Berner. SHS of fine-grained ceramics containing carbides, nitrides, and borides. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, 2013, 22, 4, 185-188.
3. Разработка технологии получения порошковых композитов на основе В₄С, ВN и В_xС_yN_z с мелкодисперсной структурой для получения керамических материалов Ti–B–C–N системы. [Рукопись, 2016].
4. Т. Г. Намичейшвили, Д. М. Мачарадзе, Ш. И. Сидамонидзе, Л. Г. Ахалбедашвили. К вопросу о жидкой броне. [Рукопись, 2016].
5. D. Gabunia, A. Gachechiladze, A. Mikeladze, O. Tsagareishvili, L. Chkhartishvili. Obtaining opportunities of boron carbide powders based hetero-modulus ceramics. In: *Micro et Nano: Sciantiaë Mare Magnum*, 1, 2009, Bari, SA Publ., 86-86.
6. A. Gachechiladze, D. Gabunia, A. Mikeladze, O. Tsagareishvili, L. Chkhartishvili. On technological process of synthesis of boron carbide nanodispersive powders. In: *Proc. 4th Int. Boron Symp.*, 2009, Eskisehir, Osmangazi Univ., 67-71.
7. M. Antadze, R. Chedia, O. Tsagareishvili, A. Mikeladze, A. Gachechiladze, B. Margiev, D. Gabunia, T. Tsuladze, D. Khantadze. Metal-ceramics based on nanostructured boron carbide. *Solid State Sci.*, 2012, 14, 11-12, 1673-1682.
8. А. Г. Микеладзе, А. А. Гачечиладзе, Б. Г. Маргиев, О. А. Цагарейшвили. Металлокерамика на основе нанокристаллических абразивных карбидов. В сб.:

- Матер. 1-й Междунар. конф. «Современные технологии и методы неорганического материаловедения», 2012, Тбилиси, Меридиан, 149-160.
9. B. G. Margiev, R. V. Chedia, A. A. Gachechiladze, L. S. Chkhartishvili, I. L. Kupreishvili, A. G. Mikeladze, D. L. Gabunia, O. A. Tsagareishvili. Production of nanocrystalline boron nitride by chemical synthesis. In: Abs. 3rd Int. Samsonov Memorial Conf. "Materials Science of Refractory Compounds", 2012, Kiev: IPMS – KPI, 204-204.
 10. L. Chkhartishvili. Morphology model for nano-powdered boron nitride lubricants. In: Cont. 2nd Int. Conf. "Nanotechnologies", 2012, Tbilisi, Nekeri, 86-99.
 11. L. Chkhartishvili. Correlation between surface specific area and particles average size: Hexagonal boron nitride nano-powders. Nano Studies, 2012, 6, 65-76.
 12. L. Chkhartishvili, T. Matcharashvili, R. Esiava, O. Tsagareishvili, D. Gabunia, B. Margiev, A. Gachechiladze. Powdered hexagonal boron nitride reducing nano-scale wear. In: Physics, Chemistry and Application of Nanostructures, 2013, Singapore, World Scientific, 438-440.
 13. L. Chkhartishvili, M. Darchiashvili, A. Gachechiladze, B. Margiev, L. Rukhadze, O. Tsagareishvili. Effect of nanocrystalline boron nitride on wear processes in brass. In: Proc. Int. Conf. & Exh. Adv. & Nano Mater., 2013, Quebec, IAEMM, 245-252.
 14. L. Chkhartishvili, M. Darchiashvili, A. Gachechiladze, B. Margiev, L. Rukhadze, O. Tsagareishvili. Influence of hexagonal boron nitride nanocrystals on wear processes in brass. Nano Studies, 2013, 7, 169-176.
 15. A. Gachechiladze, O. Tsagareishvili, M. Darchiashvili, B. Margiev, L. Rukhadze, L. Chkhartishvili. Antifrictional metallic materials modified with hexagonal boron nitride. In: Proc. 2nd Int. Conf. "Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science", 2015, Tbilisi, Sachino, 121-131.
 16. З. М. Мириджанашвили, И. Н. Пулариани, Л. С. Чхартишвили, Д. Л. Габуния, В. И. Гарибашвили, А. З. Канделаки, И. Л. Купрейшвили. Износостойкие порошковые композиции на основе $(Cr, Ti)B_2$, содержащие нановключения Al_2O_3 . В сб.: Докл. 2-й Междунар. конф. «Современные технологии и методы неорганического материаловедения», 2015, Тбилиси, Сачино, 202-208.
 17. И. Н. Пулариани, Л. С. Чхартишвили, Д. Л. Габуния, З. М. Мириджанашвили. Оценка нейтронопоглощающих характеристик композиционных покрытий $CrB_2-TiB_2-Al_2O_3$. В сб.: Матер. 2-й Всеросс. науч. интернет-конф. с междунар. участием «Нанотехнология в теории и практике», 2014, Казань, ИП Синяев Д. Н., 131-136.
 18. А. А. Гачечиладзе, А. Л. Оклея, Б. Г. Маргиев, Р. В. Чедия, Л. С. Чхартишвили, О. А. Цагарейшвили. Исследование процесса получения нанокристаллических боросодержащих лигатур. NanoStudies, 2015, 12, 205-208.
 19. A. Gachechiladze, B. Margiev, R. Chedia, A. Oakley, L. Chkhartishvili, O. Tsagareishvili. New nanoalloys for modifying the steel. In: Proc. 2nd Int. Conf. "Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science", 2015, Tbilisi, Sachino, 228-231.
 20. L. N. Rukhadze, E. R. Kutelia, N. I. Maisuradze, B. G. Eristavi, S. I. Bakhtiyarov. Preparation and characterization of carbon nanoparticles doped with magnetic clusters. Georg. Eng. News, 2009, 4 (52), 56-59.
 21. L. Rukhadze, L. Chkhartishvili, O. Tsagareishvili. An alternative method for obtaining nanosized tubes, fibers, magnetic clusters. NanoStudies, 2014, 9, 83-86.

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ ПЛЕНОК МОНОТЕЛЛУРИДА ЭРБИЯ

И. Табатадзе, З. Джабуа

Департамент инженерной физики
Грузинский технический университет
Тбилиси, Грузия
tabatadzegtu@mail.ru

Принята 16 ноября 2016 года

Аннотация

Впервые исследована относительная механическая прочность тонких кристаллических пленок ErTe, приготовленных методом вакуумно-термического испарения из двух независимых источников и методом вакуумно-термического испарения предварительно синтезированного материала. Показано, что на относительную механическую прочность пленок большое влияние оказывает метод приготовления. В частности пленки, приготовленные методом дискретного испарения, имеют на 30 – 35 % более высокую механическую прочность, чем пленки, приготовленные испарением из двух независимых источников. По-видимому, это связано с тем, что пленки, приготовленные методом вакуумно-термического испарения предварительно синтезированного материала, имеют более совершенную кристаллическую структуру.

Соединения редкоземельных элементов с элементами шестой группы периодической таблицы имеют интересные электрофизические, оптические и другие свойства [1, 2]. Но их механические свойства не изучены. Последнее время большое внимание уделяется механическим свойствам пленок, поскольку часто пленки, имеющие интересные электрические свойства, обнаруживают низкую механическую прочность, что ограничивает их практическое применение. Целью представленной работы являлась разработка технологии приготовления тонких кристаллических пленок ErTe на различных подложках методом вакуумно-термического испарения из двух независимых источников эрбия и теллура, и методом дискретного вакуумно-термического испарения предварительно синтезированного соединения ErTe, и исследование их относительной механической прочности методом полного истирания.

Плѐнки ErTe напылялись на подложках из ситалла, имеющего форму прямоугольного параллелепипеда размерами $8 \times 15 \times 1$ мм. Перед приготовлением пленок подложки чистились химически в смеси азотной и соляной кислот, затем промывались дистиллированной водой и, непосредственно перед напылением пленок, прогревались в вакууме до 650 К в течение 30 мин. Как показали опыты, на подложках, обработанных таким способом, образуются пленки с хорошей адгезией.

При приготовлении пленок методом вакуумно-термического испарения из двух независимых источников, испарение эрбия и теллура проводилось соответственно при температурах 1250 и 645 К, расстояния от испарителей до подложки были равны 55 и 40 мм. Угол наклона оси испарителя эрбия по отношению к нормали поверхности подложки равнялся 20° , а испарителя теллура – 35° . Скорость напыления пленок изменялась в пределах $\sim 30 - 45 \text{ \AA} / \text{с}$, температура подложки – в пределах 200 – 650 К в различных циклах напыления. Толщина приготовленных пленок составляла 0.5 – 1.9 мкм. В качестве источника эрбия использовали металлический эрбий марки ЭрМ-1, в которой суммарное содержание Ду, Но, Тм и У равнялась 0.1 %. Исходный материал также содержал Fe 0.01%, Са 0.01%, Cu 0.03%, и Та или Мо 0.02%. Источником теллура служил теллур марки ТсЧ, с содержанием теллура не меньше 99.999 ат. %.

Температура подложки меньше оптимальной мешает равномерному распределению адсорбированных атомов. В результате образуются «островки» различной толщины, которые в поверхностном слое в качестве отдельной фазы содержат металлические включения в виде чатиц эрбия, а последующие слои являются материалом состава ErTe. При этом пленки являются двухфазными: поверхностный слой содержит Er₂Te₃, а в нижнем ErTe при температурах выше оптимальной происходит реиспарение новых адсорбированных атомов. Многочисленные опыты показали, что оптимальной температурой испарения является 580 К, Только при температурах подложки 580 К образуются однофазные пленки состава ErTe, хотя часто очень тонкий приповерхностный слой содержал Er₂Te₃, что, по-видимому, вызвано тем, что поверхность пленки не удавалось защитить от паров теллура. Этот поверхностный слой удаляли механической полировкой. Как показали рентгеновские и электронографические исследования, полировка вызывает аморфизацию поверхности глубиной порядка $5 \cdot 10^{-3}$ мкм.

Согласно рентгено-дифрактометрическим исследованиям, пленки имеют структуру поваренной соли с постоянной решетки $6.03 \pm 0.03 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с литературными данными для объемных кристаллов ErTe: 6.021 \AA [1].

Пленки ErTe получены также методом дискретного вакуумного термического испарения предварительно синтезированного материала. При напылении пленок температура испарителя была равна $\sim 2800 \text{ К}$, температура подложки – 570 К. В качестве подложек, как и при приготовлении пленок методом вакуумно-термического испарения, использовались подложка из ситалла. Скорость напыления составляла $\sim 40 - 43 \text{ \AA} / \text{с}$, толщина пленок – 0.6 – 2.0 мкм. Анализ рентгенодифрактограмм и электронограмм показал, что все пленки имеют структуру поваренной соли с параметром решетки $6.03 \pm 0.03 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с литературными данными и с данными для пленок, полученных методом вакуумно-термического испарения из двух независимых источников компонентов.

В последнее время большое внимание уделяется изучению механических свойств тонких пленок соединений редкоземельных элементов, что вызвано тем, что часто пленки, имеющие интересные электрические, оптические и другие свойства, обладают низкими механическими свойствами, что значительно ограничивает их практическое применение в различных приборах.

Существуют многие способы изучения механических свойств пленок, из них нами выбран метод полного истирания [5]. Сущность метода (Рисунок 1) заключается в том, что о механической прочности пленки и о степени ее прилипания к подложке можно

судить по той работе, которую нужно затратить для того, чтоб полностью стереть пленку с поверхности подложки. На исследуемую пленку (2), опирается стержень (6), на нижний конец которого прикрепляют рабочий материал – кусок замши, на который нанесена алмазная паста. На стержень кладется груз определенного веса. Соответствующим механизмом (7, 8) стержень приводят в поступательное движение взад и вперед. Нагрузка на пленку подбирается таким образом, что самая непрочная пленка стирается с подложки после нескольких десятков прохождении нагрузки (при увеличении числа прохождении ошибка эксперимента увеличивается). Таким образом, прочность пленки при постоянной нагрузке практически измеряется числом прохождений, которое требуется для полного истирания пленки с подложки.

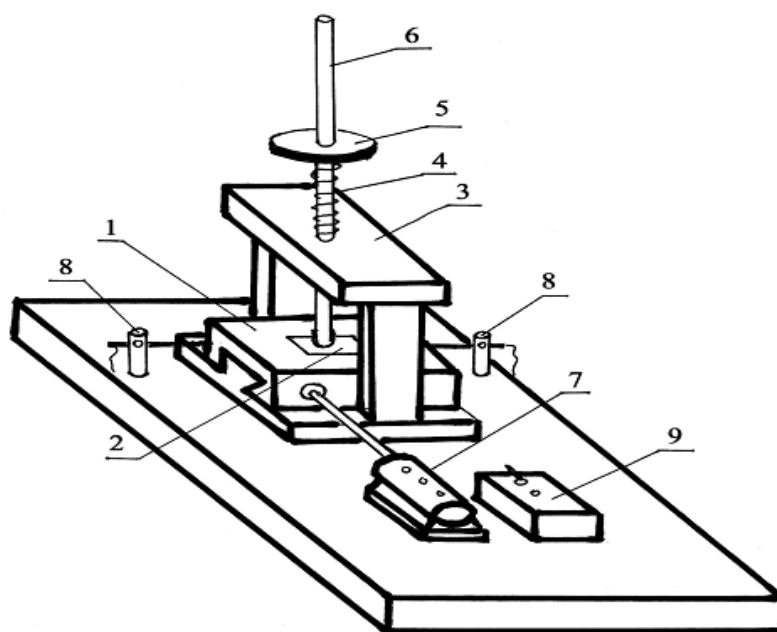


Рисунок 1. Схема установки для исследования относительной механической прочности пленок методом полного истирания. 1 – массивная плита; 2 – исследуемая пленка; 3 – стойка; 4 – пружина; 5 – диск; 6 – стержень; 7 – электродвигатель; 8 – электрические щупальца; и 9 – блок электропитания.

Массивная плита (1), на которой крепится исследуемая пленка (2), электромотором (7) приводится в поступательное движение взад и вперед. По середине плиты в П-образный стояк (3) перемещается стержень (6), на нижнем конце которого закреплена рабочая поверхность, а на верхней – диск (5), на который укладывается соответствующий груз. Между диском и стояком (3) помещена пружина (4) которая подобрана таким образом, что стержень (6) касается поверхности пленки, но не давит на нее когда стержень не нагружен. Приспособления (8) являются щупальцами, при соприкосновении с которыми плита меняет направление движения. В коробке (9) вмонтирована схема электрического питания устройства. На конце стержня (6) закреплен замшевый материал толщиной не более 1 мм, на который наносится алмазная паста, которая стирает пленку с подложки при движении плиты (1) с закреплённой на ней исследуемой пленкой (2). Нагрузка на пленку подбирается таким образом, что самая непрочная пленка стирается с подложки после нескольких десятков прохождений нагрузки (при увеличении числа прохождении ошибка эксперимента увеличивается). Таким образом прочность пленки

при постоянной нагрузке практически измеряется числом проходов, которое требуется для полного истирания пленки с подложки.

Нами изучена относительная механическая прочность тонких пленок ErTe по вышеуказанными методами. Поскольку для описанной методики решающим фактором является толщина пленки, все исследуемые нами пленки имели одинаковую толщину – 1.1 мкм. Нагрузка также была одинаковой и составляла 350 г. В **Таблице 1** приведены результаты изучения относительной механической прочности пленок ErTe, приготовленных различной методикой на ситалловой подложке.

Таблица 1. Относительная механическая прочность пленок ErTe, приготовленных различной методикой на ситалловой подложке.

Метод приготовления пленок	Состав пленки	Толщина пленки, мкм	Нагрузка, г	Число проходов для полного истирания
Испарение из двух независимых источников	ErTe	1.1	350	60 – 64
Дискретное испарение предварительно синтезированного соединения	ErTe	1.1	350	121 – 126

Как видно из **Таблицы 1**, относительная механическая прочность пленок, приготовленных дискретным вакуумно-термическим испарением предварительно синтезированного материала почти на 30 – 35 % больше механической прочности пленок, приготовленных вакуумно-термическим испарением из двух независимых источников. Такая разница может быть вызвана тем фактом, что, как показали рентгенодифрактометрические исследования, кристаллическая решетка пленок, приготовленных дискретным испарением, более совершенна, чем структура пленок, приготовленных испарением из двух независимых источников. Полученные результаты хорошо согласуются с данными работы [3].

Ссылки

1. M. Gasgnier. Rare earth compounds (oxides, sulfides, silicides, boron, ...) as thin films and crystals. Phys. Status Solidi A, 1989, 114, 11-71.
2. В. Н. Марченко, Г. В. Самсонов. Тепловое расширение некоторых сульфидов РЗМ. ФТТ, 1963, 15, 631-635.
3. I. Kupreishvili, A. Gigineisvili, G. Iluridze, T. Minashvili. The relative mechanical strength of praeodmium diantimonide thim films. In: Trans. Int. Sci. Conf. Dedic. 90th Anniv. Georg. Tech. Univ. "Basic Paradigms in Science and Technology Development for the 21st Century". 2012. Tbilisi, Publ. House Tech. Univ., 326-330.

SOME PROPERTIES OF NANOOBJECTS AND ON MODIFICATION OF STEEL MELTS BY NANOCOMPOSITES

A. Gachechiladze¹, A. Oakley², B. Margiev¹,
O. Tsagareishvili¹, L. Chkhartishvili¹, M. Ratishvili²

¹Laboratory for Boron-Containing & Composite Materials
Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy & Materials Science
Tbilisi, Georgia
archilgachechiladze@gmail.com

²Laboratory for Physical & Physical-Chemical Analyses of Inorganic Materials
Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy & Materials Science
Tbilisi, Georgia
anatoloakley@gmail.com

Accepted December 10, 2016

Abstract

In nanomaterials, the mobility of diffusion through grain boundaries increases by 3 – 4 orders of magnitude. Besides, a nanostructure blurs the clear boundary between the phases. Nanoparticles are arranged between the grains. Nanocrystalline structure in the grains border regions increases the strength and wear-resistance of a metal. This is confirmed by the structure of chrome–silicon steel containing 0.4 % C and modified with nano- Al_2O_3 . From the results of electron microscopic examination ($\times 20000$) of the rolled sample, the nano- Al_2O_3 particles are located between grains. The hardness of these samples as compared with convenient ones increased from 28 to 39 HRC. In the development of nano-technology of modification highly-carbon-manganese austenitic steel (Hadfield Steel) by a nano-reagent, it's turned out that the effectiveness of the nano-particles impact essentially depends on the uniformity of their distribution in the metal. Testing for wear resistance and mechanical properties of Hadfield Steel and medium carbon chrome–silicon steel revealed that the nano-reagent modified steels are characterized by a high wear resistance. Increment in wear resistance is 22 – 26 %. Also it was confirmed the positive effect of oxide nano-reagents on the mechanical properties of this steels (for the cast and pressure-treated). The tensile strength increased by 28 % for foundry Hadfield Steel and by 22 % for rolling chrome–silicon steel. New nano-composites are developed for steel modifying: Fe- Al_2O_3 -Co, Fe- Al_2O_3 -Ni, Fe- Al_2O_3 -Mo, and Fe- Al_2O_3 -B. By X-ray diffraction peaks (Scherer method) the size of the nano-particles was estimated as 30 – 80 nm, which is also confirmed by electron microscopic examinations.

1. Introduction

Currently, the large-scale influence of nanotechnological research made on various fields of human activities fully expresses the priority of this direction. Its significance is confirmed by the six Nobel prizes, which have been awarded in nanotechnology.

Today, there is no single standard definition of “nanotechnology”. Although there is the definition given by ISO Technical Committee (TC 229, 2010 – 2012), according to which the term “nanotechnology” is used for processes occurring on a scale of 1 – 100 nm, this is an empirically chosen size-scale, at which the properties of the particles, as a rule, become dependent on the size of the constituent of nano-particles.

In this paper, we briefly discuss the nano-modification of liquid metal alloys by the nano-sized materials and their impact on the physical and chemical properties of these alloys. Some general information is presented [1 – 5] as well, as original results of the research conducted at the Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy & Materials Science (Tbilisi, Georgia) [6 – 10].

2. Experimental part

Experimental part is presented by electron-microscopic, microstructural and X-ray diffraction researches. Tests of hardness, wear resistance and mechanical properties of the metals (Hadfield Steel, medium-carbon chrome silicon steel) modified by nano-oxide reagents are carried out.

Steels were melted in the laboratory induction furnace with capacity of crucible of 7 kg.

Process of receiving nano alloys consists in the following: initial burdening solution of the set stoichiometric structure is sprayed on the heated corundum substrate. The formed powder is located in a retort, where there is a reduction by hydrogen.

3. Results and discussion

Currently, the target markets need low-alloy structural steels, possessing the certain strength and plasticity. But capabilities of significant improvements in these properties based on the conventional approaches are too limited. Usually, the increase in strength causes a decrease in the impact toughness. As for the nano-structured materials, for them these properties can increase in parallel (**Figure 1**).

In this relation, it should be noted that the introducing of nano-modification agents is not always appropriate. For example, if we add the carbon nano-materials (fullerenes and nanotubes) in the ladle with molten iron, the properties of the metal are almost not changed since iron forms carbides. It turns out that fullerenes and nano-tubes form the conventional carbides. Therefore, a more promising direction of research for carbon nano-materials can be such as the modification of copper. For iron alloys commonly used nano-scale oxides are ZrO_2 , Al_2O_3 or Y_2O_3 . At the same time the most important condition for success is the uniform distribution of nano-particles in the metal.

As for the **Table 1**, it shows the important structural element size-dependent properties of steel products. This phenomenon may be explained by the crystalline lattices structure. With deep grinding increases the specific free surface of the object so that the atoms arranged on the surface begin to dominate the bulk atoms, the physicochemical properties (e.g., melting temperature and heat, electrical conductivity, etc.) become dependent on the sizes. In other words, the object moves in a nano-state. According to modern concepts, an object in the nano-state is predominantly characterized by icosahedral arrangement of atoms. This structure has the highest density (**Figure 2**).

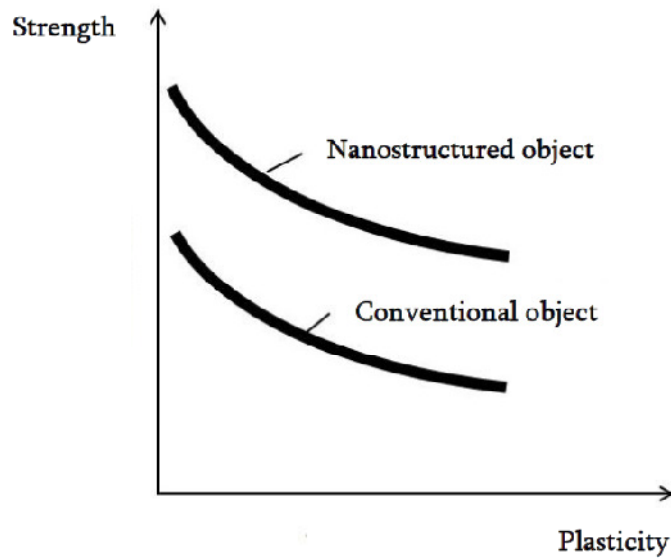


Figure 1. Strength and plasticity of conventional and nanostructured objects.

Table 1. Some properties of metal alloys dependent on structural element size.

Property	Material responses reducing in structural element size
Phase transition	Reducing in transitions, in particular, melting temperatures
Kinetic	Abnormally intense diffusion at grain boundaries
Mechanical	Increasing in tensile strength, hardness, fracture toughness, wear resistance. Revealing superplasticity at high temperatures

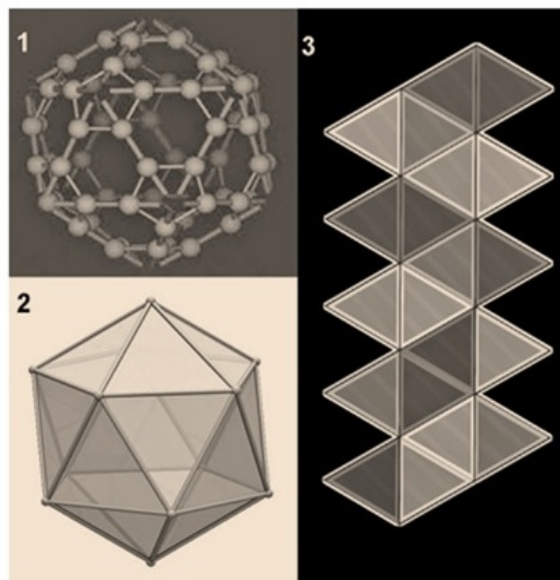


Figure 2. Fullerene C_{60} (icosahedral arrangement of atoms), 2 – icosahedron, and 3 – icosahedron mapped on a plane (20 regular triangles).

The empirical formula designed to calculate the melting temperature of nanostructured object is as following:

$$T_{mn} (\text{nanostructured material}) = T_{mc} (1 - k/D),$$

where D is the nanoparticle's size, k is a constant dependent on material density and surface energy at melting temperature, T_{mn} is the melting temperature of the nanostructured material, and T_{mc} is the melting temperature of the conventional (crystalline) material.

According to this formula, if the component is of size of 20 nm, for example, for TiN–AlN and Ti–TiB₂ alloys, the melting temperature of the eutectic composition decreases by 600 and 400 K, respectively.

In nano-materials, the mobility of diffusion through grain boundaries increases by 3 – 4 orders of magnitude. Besides, a nanostructure blurs the clear boundary between the phases. Nano-particles are arranged between the grains. Nanocrystalline structure in the grains border regions increases the strength and wear-resistance of a metal.

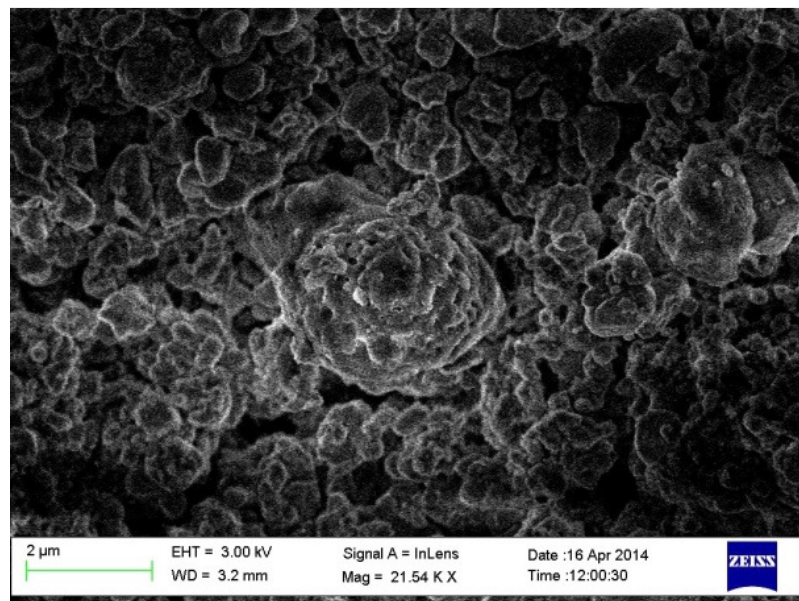


Figure 3. Microstructure of 0.4 % C chrome–silicon steel modified by nano-Fe–Al₂O₃ (× 20000).

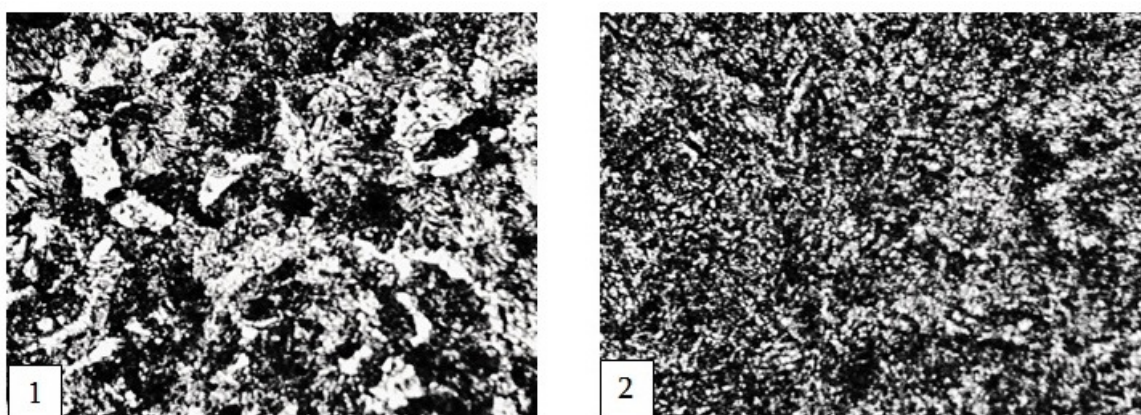


Figure 4. Microstructure (× 400) of medium-carbon (0.4 % C) low alloy chromium–silicon steel after rolling: 1 – without dispersive strengthening and 2 – dispersively strengthened with nanocomposite Fe–Al₂O₃.

This is confirmed by the structure (Figure 3) of chrome–silicon steel containing 0.4 % C and modified by nano-Al₂O₃. From the results of electron microscopic examination (× 20000) of the rolled sample, the nano-Al₂O₃ particles are located between grains. The hardness of these

samples as compared with convenient ones increased from 28 to 39 HRC. The microstructure ($\times 400$) of these steels is shown in **Figure 4**. It is evident that grains in dispersively-treated with Fe-Al₂O₃ steel are finer.

The **Figure 5** shows the relation between strength and plasticity for two groups of conventional steels: high-strength steels and low-carbon steels with good plastic properties.

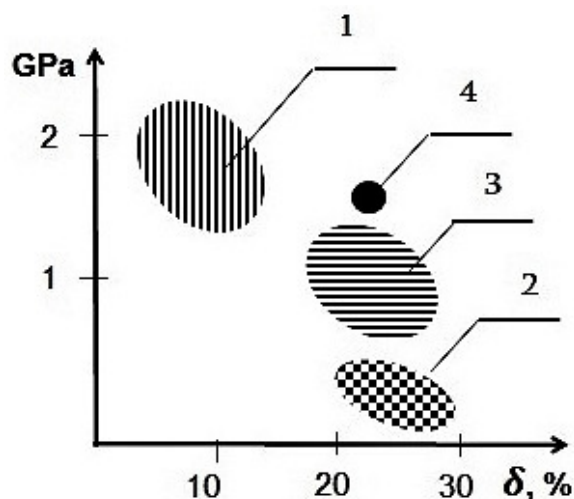


Figure 5. Mechanical properties of conventional and nanostructural steels: 1 – high-strength conventional steel, 2 – low-carbon conventional steel, 3 – treated in different thermal regimes conventional corrosion-resistant steel C008Cr18N10T1, and 4 – nano-structured corrosion-resistant steel C008Cr18N10T1 without heat treatment.

Among the high-strength steels there are included the steels with tensile strength greater than 1500 MPa. Main fields of applications of these steels are: construction, oil and gas industry, nuclear power production, ship-building, and machine-building industry.

The low-carbon steels are steels in which the carbon content is not more than 0.25 % and the tensile strength is of 150 – 600 MPa (including thermally hardened steels). These steels are characterized by good plasticity (elongation δ at rupture is within 20 – 30 %) and they are mainly used in the construction industry, ship-building, and machine-building industries.

For comparison, the same **Figure 5** shows results of the mechanical testing of steel C008Cr18N10T1 (AISI-321, USA). Tests have undergone a thermal processing in different modes of conventional and nano-structured steels without heat treatment. The difference in results is evident.

Table 2. Results of the bend-testing under constant load and temperature in dispersively strengthened with yttrium oxide particles of size of 5 – 10 nm conventional steel containing 0.12 % C, 13 % Cr, 2 % Mo, 1 % Nb, 1 % V, and 1 % B.

$T, ^\circ\text{C}$	Load σ, MPa	Steel	Period of destruction, h
650	140	Conventional	392
		Dispersively strengthened	3000 (no destruction)
700	120	Conventional	2.3
		Dispersively strengthened	187

Interesting results are given in **Table 2**. The objects of study were conventional steel containing 0.12 % C, 13 % Cr, 2 % Mo, 1 % Nb, 1 % V, and 1% B, and steel reinforced with nano-sized yttrium oxide particles, the content of which reached 0.5 wt. %.

Nano-particle size was 5 – 10 nm. Steels at temperatures of 650 and 700 °C were loaded at 140 and 120 MPa, and the test was performed in a state of tension bend before the destruction of the sample. The results show a clear advantage of the modifying the steel by Y_2O_3 .

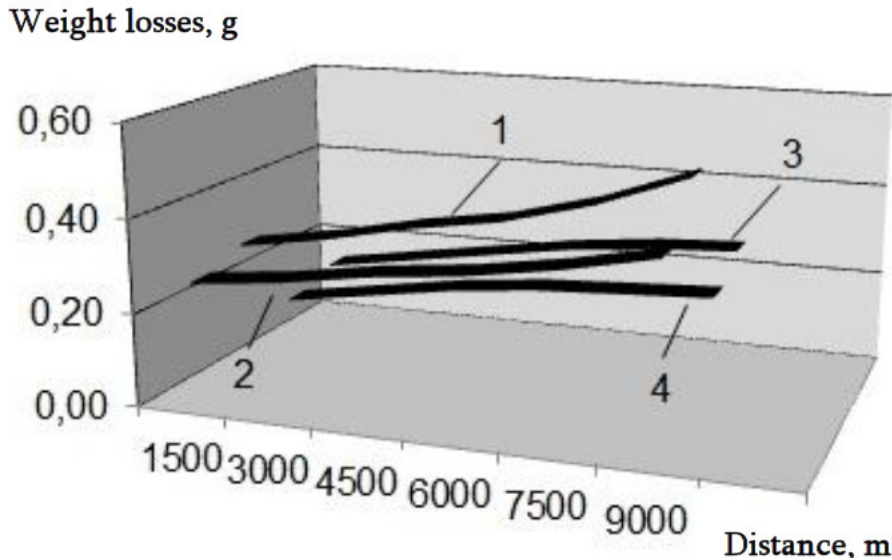


Figure 6. Products of wear of medium-carbon (0.4 % C) chromium–silicon (Cr–Si) and carbon–manganese austenitic (Hadfield) with conventional and nano-oxide steel structures: 1 – Cr–Si traditional steel, 2 – Cr–Si steel with nano-oxide (Al_2O_3) structure, 3 – a Hadfield conventional steel, and 4 – Hadfield steel with nano-oxide (Al_2O_3) structure.

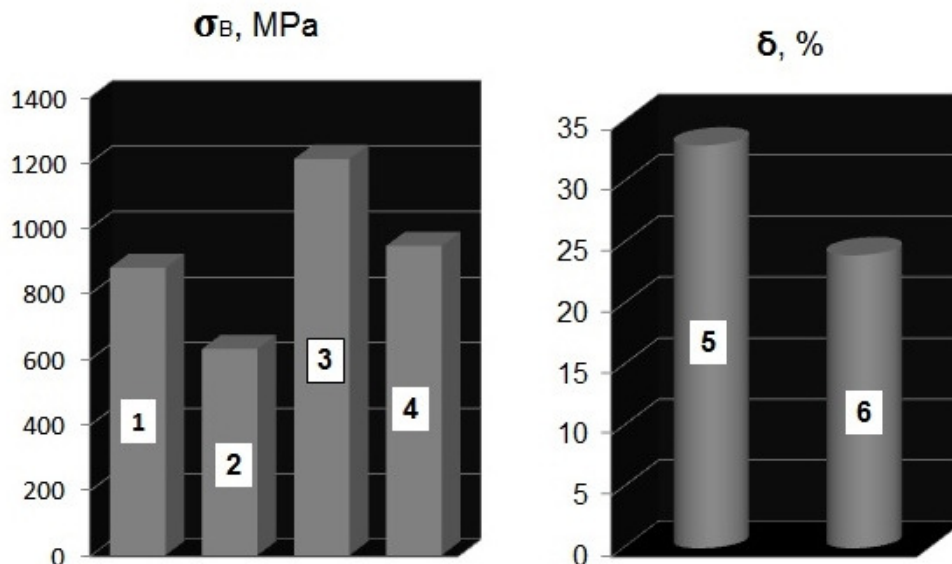


Figure 7. Mechanical properties of a medium-carbon (0.4 % C) silicon–chromium (Cr–Si) and carbon austenitic manganese (Hadfield) and with a traditional oxide nanostructure of steels 1 and 5 – Hadfield steel with nano-oxide (Al_2O_3) structure, 2 and 6 – conventional Hadfield steel, 3 – Cr–Si steel with nano-oxide (Al_2O_3) structure, and 4 – Cr–Si conventional steel.

Figures 6 and 7 show the results of study of wear resistance and mechanical properties of carbon-manganese austenitic (Hadfield) steel and medium carbon chrome–silicon steel

Testing for wear was conducted in conditions of dry friction. On the abscissa axis of the diagram the distance is shown. For clarity, the rotation rate is mapped on a line. The ordinate axis shows the weight losses. The testing revealed that in both cases, the nano-reagent modified steels are characterized by a high wear resistance. Numerically increment in wear resistance is 22 – 26 %. It should be noted that the diagram clearly shows the hardening property of Hadfield steels. This applies to both types of steel, conventional and modified with Al_2O_3 .

The mechanical properties of Hadfield steel (**Figure 7**) are presented according to the results of industrial smelting. The tensile strength increased by 28 % (from 629 to 876 MPa), elongation – by 27 % (from 24 to 33 %). These results are consistent with the general character of steels hardened by nano-reagents, as shown in **Figure 1**.

Chrome–silicon steels were investigated in the Laboratory. After the rolling, the tensile strength of chromium–silicon steel hardened with aluminum oxide was 1208 MPa, which exceeds in 22 % the figure of a conventional steel of the same grade (943 MPa).

Thus, the presented results of the study confirm the positive effect of oxide nano-reagents on the microstructure, mechanical properties and wear resistance (for the cast and pressure-treated) steel.

There are known several methods for the preparation of nanocrystalline materials. These include, for example, mechanical grinding, blast method, condensation from vapor, chemical processes, etc. Also, the combined methods are used. Despite the variety of methods to obtain nano-materials, all they are characterized by the same general property – excess surface energy, which causes the spontaneous development of the process of integration of nano-particles. Consolidation takes place by the formation of aggregates (**Figure 8**). As a result, the unique properties of nanomaterials are weakened. In particular, grain boundary layers strength is reduced.

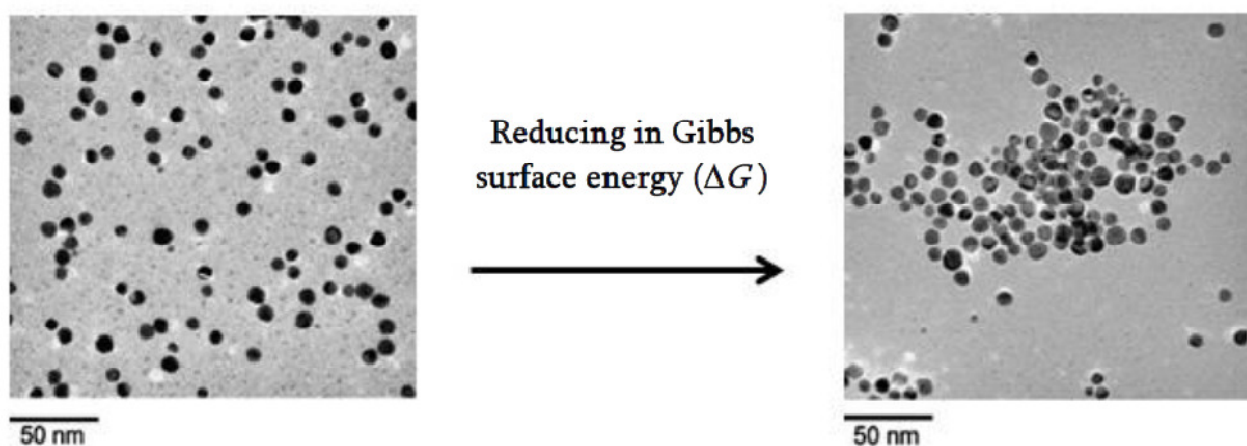


Figure 8. Aggregation of nanoparticles.

Prevention (full or partial) of the formation of nanoparticles' aggregates is possible using special nano-sized dispersants. For this purpose, it was used Ni, Mo, B and Co (see: **Table 3**). Simultaneously, they acts as the alloying elements.

For composites shown in **Table 3**, the aqueous solutions of chlorides of the constituent elements were used. In the first stage, the charge solution of stoichiometric composition sprayed onto the preheated to 250 – 300 °C corundum substrate. The resulting powder is placed

into a retort, where it proceeds the selective reduction process (second stage) at 800 – 900 °C. In the third stage the recovered powder is placed into another retort, which is maintained under an argon atmosphere at 1000 – 1200 °C, and the respective phases are formed (Figures 9 and 10).

Table 3. Composition of powdered nano-scale composites containing aluminium oxide.

Composite	Composition, wt.%					
	Fe	Al ₂ O ₃	Co*	Ni*	Mo*	B*
Fe-Al ₂ O ₃ -Go	78- 82	9- 11	9- 11	–	–	–
Fe-Al ₂ O ₃ -Ni	78- 82	9- 11	–	9-11	–	–
Fe-Al ₂ O ₃ -Mo	78- 82	9- 11	–	–	9-11	–
Fe-Al ₂ O ₃ -B	78- 82	9- 11	–	–	–	9-11

* Co, Ni, Mo, B – dispersants and alloying additions

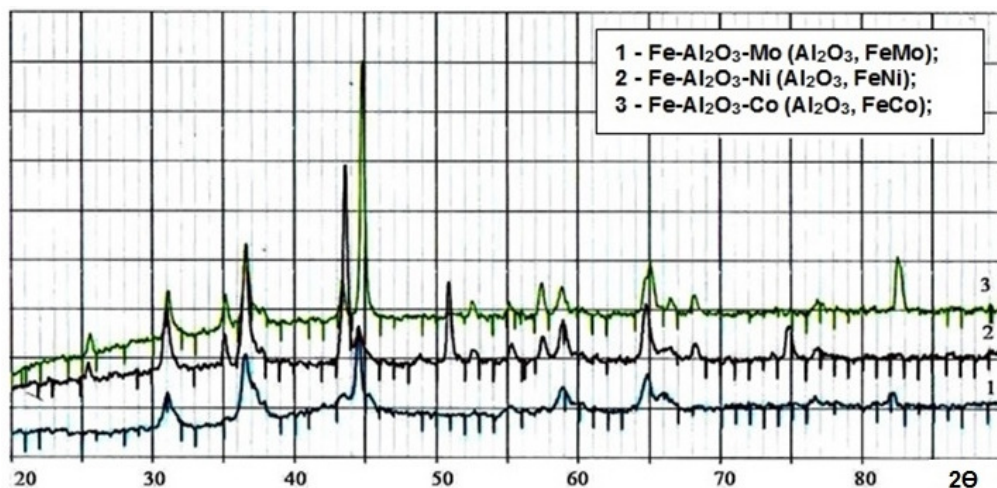


Figure 9. X-ray diffraction patterns of nano-composites Fe-Al₂O₃-Mo (phases: Al₂O₃ and FeMo), Fe-Al₂O₃-Ni (phases: Al₂O₃ and Fe-Ni) and Fe-Al₂O₃-Co (phases: Al₂O₃ and Fe-Co).

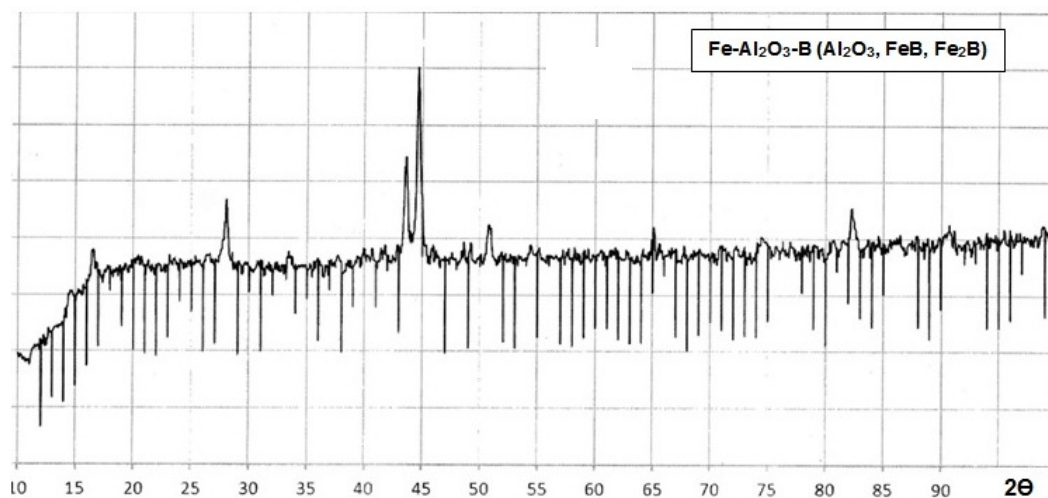


Figure 10. X-ray diffraction pattern of nanocomposite Fe-Al₂O₃-B (phases: Al₂O₃, FeB and Fe₂B).

The resulting composite compounds are characterized by high dispersion. By extension X-ray diffraction peaks (Scherer method) the size of the nano-particles was estimated as 30 – 80 nm, which is also confirmed by electron microscopic examinations.

With the use of these composites for modifying the steels, the certain conditions will be created to increase both the strength and plasticity, that should make a positive impact on the long-term usage.

4. Conclusions

Research of microstructure of the medium carbon chrome-silicon steel modified by Fe–Al₂O₃ ligature ($\times 20000$), shown that nano-particles are located on borders of grains. As a result metal is strengthened.

Researches of wear resistance and mechanical properties of carbon-manganese austenitic (Hadfield) steel and medium carbon chrome-silicon steel is carrying out. The testing for wear revealed that in both cases, the nano-reagent (Fe–Al₂O₃) modified steels are characterized by high wear resistance. Numerically increment in wear resistance is 22 – 26 %.

The mechanical properties of Hadfield steel are presented according to the results of industrial smelting. The tensile strength of steel modified by nano Fe–Al₂O₃ increased by 28 % (from 629 to 876 MPa), elongation – by 27 % (from 24 to 33 %).

After the rolling, the tensile strength of medium carbon chromium-silicon steel modified by nano Fe–Al₂O₃ was 1208 MPa, which exceeds in 22 %, but of the same grade conventional steel – 943 MPa exceeds by 22 %.

Prevention (full or partial) of the formation of nanoparticles' aggregates is revealed. It is possible using special nano-sized elements-dispersants, such as Ni, Mo, B and Co. Along with dispersants these elements can also be alloying.

Technology of manufacturing Fe–Al₂O₃–Ni, Fe–Al₂O₃–Mo, Fe–Al₂O₃–B, and Fe–Al₂O₃–Co nanocomposites is developed. The resulting composite compounds are characterized by high dispersion. By extension X-ray diffraction peaks (Scherer method) the size of the nano-particles was estimated as 30 – 80 nm, which is also confirmed by electron microscopic examinations.

References

1. <http://vivovoco.astronet.ru/VV/JOURNAL/VRAN/SESSION/NANO7.HTM>
2. <http://www-htuni.univer.kharkov.ua/ftf/files/lt5.pdf>
3. <http://physicsworld.com/cws/article/news/2012/aug/28/nanocrystalline-alloys-can-take-the-heat>
4. Ch. A. Schuh, T. J. Rupert. Nanocrystalline Alloys: Enhanced Strengthening Mechanisms and Mechanically-Driven Structure Evolution. MIT – Dept. Mater. Sci. & Eng., 2011.
5. M. Taneike, F. Abe, K. Sawada. Creep-Strengthening of Steel at High Temperatures Using Nano-Sized Carbonitride Dispersions. Steel Res. Center & Mater. Inf. Technol. Station – Jpn. Natl. Ins. Mater.Sci., 2003.
6. A. Oakley, M. Ratishvili, B. Margiev. Dispersion strengthening of austenitic manganese alloy by using the aluminum oxide nanopowder and vanadium. Georg. Eng. News, 2008,1, 52-55.

7. Composition of nano-oxide austenitic manganese wear resistant cast steel. Natl. Center Intell. Prop. Rep. Georg. "Sakpatenti", Patent #P5130, 2010.
8. A. Oakley, B. Margiev, M. Ratishvili. Development of technology of wear-resistant Articles with long-term operating life. Bull. Georg. Natl. Acad. Sci., 2011, 5, 1, 49-51.
9. A. Gachechiladze, B. Margiev, R. Chedia, A. Oakley, L. Chkhartishvili, O. Tsagareishvili. New Nanoalloys for modifying the steel. In: 2nd Int. Conf. "Mod. Technol. & Meth Inorg. Mater. Sci.", Tbilisi, Sachino, 2015, 228-231.
10. A. Gachechiladze, A. Oakley, B. Margiev, R. Chedia, L. Chkhartishvili, O. Tsagareishvili. Study of obtaining process of nanocrystalline boron-containing master-alloys. Nano Studies, 2015, 12, 205-208.

ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ СЛОИСТЫЕ ДВОЙНЫЕ ГИДРОКСИДЫ КАК ОСНОВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ ФЕРРИШПИНЕЛЕЙ

Е. Н. Лавриненко

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича
Национальная академия наук Украины
Киев, Украина
alena-lavry@yandex.ru

Принята 12 декабря 2016 года

Аннотация

Смешанные слоистые двойные гидроксиды (СДГ) на основе железа успешно применяют при создании ряда функциональных материалов технического и медико-биологического назначения. Одним из важных аспектов их практического использования является получение при прокаливании гомогенных ультрадисперсных (наноразмерных) фаз ферришпинелей. Применение данного метода позволяет контролировать химический состав, магнитные характеристики, структуру и морфологию образцов, а также существенно снизить, по сравнению с традиционным керамическим методом, температуру и длительность процесса синтеза.

1. Введение

На сегодняшний день стремительное развитие нанотехнологий позволило эффективно использовать уникальные свойства ряда химических соединений и ультрадисперсных (наноразмерных) минеральных фаз для создания новых функциональных материалов. К числу таких структур относятся и слоистые двойные гидроксиды (СДГ) со структурой гидроталькита, которые применяют при производстве оптических и химических катализаторов, сенсоров, сорбентов, ионообменников, пластических добавок и других материалов технического и медико-биологического назначения [1]. В многочисленных обзорных работах приведено описание существующих физических и химических методов получения СДГ различного катионного и анионного состава, дана характеристика их структурных особенностей, физико-химических и коллоидно-химических свойств, а также рассмотрены аспекты их практического применения в нанотехнологии, биологии и медицине [2 – 6]. Среди всего разнообразия СДГ наибольший прикладной интерес вызывают структуры, содержащие в кристаллической решетке катионы алюминия, железа, марганца, кобальта и никеля.

Смешанные Fe–Co, Fe–Ni и Co–Ni слоистые двойные гидроксиды используют при производстве электрокатализаторов, предназначенных для интенсификации процессов окисления воды [7 – 10], выделения газообразного кислорода [11 – 13] и водорода [14]; создания композитных анодов [15] и катодов [16]; стеклоуглеродных электродов для

электрокатализа [17] и специальных электродов для аналитической химии [18]. Наличие в структуре кобальт(III) оксигидроксидного катализатора катионов железа в сто раз ускоряет реакцию кислородовыделяющего электрокатализа [19], а изменение наноархитектуры Ni–Fe СДГ значительно снижает потенциал начала электрокатализа, обеспечивая высокую плотность тока при малых перенапряжениях и устойчивость структуры катализатора в целом [20]. В настоящее время железосодержащие СДГ применены при изготовлении конденсаторов большой емкости [21] и металло-воздушных батарей, не требующих подзарядки от дополнительных источников энергии [16, 22].

Материалы, содержащие в железо-гидроксидных слоях катионы 3d-металлов, в частности, медь, проявляют селективные окислительные свойства, что используется при производстве чувствительных к перекиси водорода биосенсоров [23]. Сенсоры на основе Ni–Fe СДГ используют в качестве детекторов диоксида углерода [24] и метронидазола [17, 25], а Co–Fe СДГ применяют в качестве катализатора для общего окисления монооксида углерода и углеводорода [26].

Высокие ионообменные свойства минеральных СДГ, эластичность структуры, низкая себестоимость и простота проведения процесса сорбции позволяет отнести данные соединения к наиболее эффективным адсорбентам, используемым при связывании химических загрязнителей окружающей среды, в том числе, пигментов [27]. Нитратосодержащие СДГ различного катионного состава могут выступать в качестве селективных адсорбентов для оксоанионов [28]. Гидроксикарбонатные Zn–Fe СДГ используют для фотокаталитической деструкции азокрасок – антибактериальных веществ, обладающих повышенной устойчивостью, токсичностью, канцерогенностью и мутагенностью [29]. Сорбционные свойства Fe–Ni СДГ тоже используют для утилизации азокрасок, например, красителя *эванс синий* $C_{34}H_{24}N_6Na_4S_4O_{14}$ [30], а материал на основе Fe–Ni СДГ применяют для фотодегградации *родамина Б* [31] и связывания арсенатов в сточных водах [32].

Обобщение результатов исследования анионообменных свойств СДГ представлено в работе [33]. Показано, что СДГ различного состава, после прохождения ионообменного процесса и внедрения в их структуру органических анионов, могут служить прекурсорами новых функциональных материалов [34 – 36]. Наличие в структуре СДГ катионов переходных металлов увеличивает термо-оптическую устойчивость анионных азокрасок: введение композита на основе Ni–Fe СДГ и графена в эпоксидную смолу повышает температуру ее возгорания на 25 °С [37]. Слоистые двойные гидроксиды железа, допированные катионами ряда металлов, используют в качестве сырья для получения наночастиц оксидов и ферритов [38, 39], а нанореакторы (матрицы) со структурой СДГ позволяют синтезировать частицы металлического кобальта, никеля и меди [40].

Для создания функциональных материалов важным параметром является форма частиц СДГ. Например, трехкомпонентные Zn–Co–Fe СДГ с морфологией нанонитей и нанопроволок могут быть использованы при изготовлении катализаторов, адсорбентов, анионообменников и иммобилизаторов ферментов [41], а ультратонкие пленочные материалы на основе наноразмерных пластинок Co–Fe СДГ и аниона порфирина перспективны для создания магнито-анизотропных пленок, магнитозаписывающих электронных устройств, химических датчиков [42].

Кроме перечисленного выше, железосодержащие СДГ со структурой гидроталькита характеризуются высокой биосовместимостью, благодаря чему их применяют в

фармацевтической химии в качестве бактерицидного и транспортного агента, способного обеспечить контролируемую доставку лекарственных препаратов к клеткам-мишеням. При этом структура неорганических слоистых двойных гидроксидов позволяет изолировать и транспортировать в биологических системах вещества, неустойчивые как во внешних условиях, так и во внутренней среде живых организмов [43, 44].

Вместе с тем, слоистые двойные гидроксиды железа, в которых катионы Fe^{2+} и / или Fe^{3+} в гидроксидных слоях со структурой брусита частично заменены катионами других металлов, широко распространены в верхней части земной коры [6, 45, 46] и принимают непосредственное участие в геобиохимических циклах железа и переходных 3d-металлов, например, никеля [47]. Ранее в наших обзорных работах были обобщены результаты исследования процессов формирования, методов получения, структурных особенностей, физико-химических свойств, механизмов взаимодействия с химическими компонентами – загрязнителями окружающей среды и микроорганизмами слоистых двойных гидроксидов железа – Fe(II)-Fe(III) СДГ или *Green Rust* [48, 49].

Целью данной работы является обзор научных публикаций, посвященных исследованию железосодержащих слоистых двойных гидроксидов, их получению, структуре, морфологии и практическому применению в качестве фаз-прекурсоров для синтеза дисперсных ферришпинелей с контролируемыми магнитными свойствами.

2. Получение железосодержащих слоистых двойных гидроксидов

Наиболее часто железосодержащие слоистые двойные гидроксиды со структурой гидроталькита получают совместным осаждением простых гидроксидов металлов с последующей трансформацией осадков в СДГ [50]. Другими распространенными методами являются электрохимический [27] и механохимический [46, 51] синтез; лазерная генерация частиц в импульсном режиме [52]; метод риверсивных мицелл (микроэмульсий) [41], электронанесение СДГ на поверхность инертных электродов [19, 53] и некоторые другие.

Первые научные публикации, посвященные получению и исследованию структур смешанных кобальт - железосодержащих слоистых двойных гидроксидов, относятся к середине прошлого века. В статье [54] среди пионерских работ названы исследование [55], в котором смешанные СДГ с примесью гидроксида кобальта(II) были получены соосаждением из растворов соответствующих хлоридов; работа [56], где гидроксихлоридные СДГ были получены при электрохимическом окислении Fe-Co анода в растворе хлорида натрия при $\text{pH} = 7.0$ и работа [57], в которой Co(II)-Fe(III) СДГ гидроксикарбонатного состава получали гидролитическим путем. В самой публикации [54] приведена методика осаждения хорошо окристаллизованных структур гидроксикарбонатных Co(II)-Fe(III) СДГ. Для проведения синтеза 0.1 М раствор $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ барботировали азотом в термостатированной системе при $T = 35^\circ\text{C}$ в течение 2 ч, после чего в раствор вводили 8 мМ FeCl_2 , достигая оптимального значения $\text{pH} = 6.6$ при окислении и буферировании системы 0.5 М раствором NaHCO_3 . При повышении значения pH и полном окислении Fe(II) образовывался осадок, который центрифугировали, промывали водой до снижения электропроводности центрифугата ниже 20 мСм. Конечный продукт высушивали при 60°C в течение 5 ч.

В настоящее время для получения СДГ *методом соосаждения* чаще всего используют растворы нитратов соответствующих металлов. В качестве примера приведем методику [58], в которой после введения щелочного раствора ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$) в 0.66 М раствор солей ($\text{FeSO}_4 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), полученную смесь переносили в усовершенствованную коллоидную мельницу (скорость вращения 4000 об⁻¹). После обработки смесь подвергалась «старению» при $T = 40$ °С в течение 15 ч при энергичном перемешивании в потоке N_2 . Полученную суспензию охлаждали на льду, промывали деионизированной водой и этанолом до достижения $\text{pH} = 7.0$ и высушивали на протяжении 12 ч при 70 °С. Еще один пример получения СДГ смешанного состава находим в работе [59]. Для обеспечения трехкратного превышения стехиометрического количества анионов готовили 0.5 М растворы соли с соотношением $[\text{Co}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}] = 2.0$ и 3.0 и растворы NaNO_3 и Na_2CO_3 . Реакцию образования Co-Fe-NO_3 СДГ проводили при непрерывном перемешивании в атмосфере азота при значении $\text{pH} = 7.0$ и $T = 65$ °С. Суспензию центрифугировали, промывали декарбонатизированной водой и высушивали в открытой печи при $T = 65$ °С. Гидроксикарбонатные и гидроксинитратные СДГ выдерживали 24 ч в автоклаве (50 % заполнении емкости) при $T = 150 - 180$ °С. Далее, полученные СДГ прокаливали 18 ч в муфельной печи при $T = 400$ или 600 °С.

Примером использования метода соосаждения для получения смешанных гидроксихлоридных Co-Fe(III) СДГ нестехиометрического состава является работа [26]. Синтез проводили следующими образом: при комнатной температуре готовили 2 М водный раствор CoCl_2 и FeCl_3 при заданном соотношении катионов (раствор А), после чего его вводили в охлажденный раствор Б, с молярным соотношением $\text{Fe(III)} : \text{HCO}_3^- (1 : 1)$, и щелочи, в количестве, достаточном для нейтрализации HCO_3^- и образования СДГ. Соотношение растворов Б и А составляет 2 : 1. Данную смесь по каплям добавляли в раствор Б в течение 3 – 4 ч при непрерывном механическом перемешивании (400 об⁻¹). Далее суспензию перемешивали при комнатной температуре еще 14 – 20 ч, отфильтровывали и промывали до достижения $\text{pH} = 9.4 - 9.9$, после чего осадок высушивали на воздухе и растирали в агатовой ступке.

Усовершенствование метода соосаждения было проведено с целью послойного формирования, под действием внешнего магнитного поля, ультратонких пленок $\text{Co}_{0.74}\text{Fe}_{0.26}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0.25} \cdot 0.71\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Co} / \text{Fe} = 3 : 1$) и анионов порфирина [42]. Полученные структуры характеризовались магнитной анизотропией и уникальными электрохимическими свойствами. При использовании данного метода СДГ, в отличие от других магнитных частиц (Co^0 , Fe^0 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3), образовывали специфические двумерные структуры, что было использовано при создании анизотропных пленочных материалов.

В работе [60] мономинеральные Co(II)-Co(III) СДГ синтезировали соосаждением с последующей *микроволновой (МВ) обработкой* суспензии при проведении гидротермального процесса [61]. После одноминутной МВ обработки образовывалась слабокристаллизованная структура гидроталькита. Последующее увеличение времени обработки приводило к разрушению гидроталькитной сетки. Для микроволновой обработки оптимальной фазой-прекурсором выбраны СДГ, в структуре которых весь кобальт представлен катионами Co^{2+} . Следует отметить, что микроволновая обработка суспензий значительно дешевле и экологичнее обычного процесса «старения гидроокислов», вследствие большей скорости МВ нагрева и меньшего T градиента [62].

Гидротермальный синтез включает в себя стадию получения фазы-прекурсора, как правило, методом соосаждения, и непосредственно стадию гидротермальной обработки, которая позволяет повысить степень кристалличности соосажденных слоистых двойных гидроксидов [63]. Например, получение гидроксикарбонатных Fe–Ni СДГ проводили при капельном введении и непрерывном перемешивании в предварительно подготовленный раствор солей (1.5 М NiCl₂ + 0.5 М FeCl₃ + 250 мл H₂O) раствора щелочи (1 М NaOH + 2 М Na₂CO₃) до достижения pH = 11 [30]. Образовавшуюся суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение часа, а далее ее порционно помещали в покрытые тефлоном стальные автоклавы и выдерживали 3 – 15 дней при $T = 85 - 180$ °С. Обработанные осадки промывали дистиллированной водой до достижения значения pH = 7 и сутки высушивали при $T = 60$ °С. В зависимости от температуры гидротермальной обработки цвет полученных осадков варьировался от зеленого до буро-зеленого.

Опыт использования **метода микроэмульсий** для получения Zn–Co–Fe слоистых тройных гидроксидов находим в работе от [41]. Типичная процедура синтеза включала в себя приготовление четырехкомпонентной микроэмульсии (2,7 г ЦТАБ в 68 мл *n*-гексана и 8.4 мл *n*-гексанола), которую перемешивали в течение 30 мин до достижения прозрачности. После этого в полученный раствор, при интенсивном перемешивании, вводили 4.3 мл 0.1 М смешанного раствора ZnSO₄, CoSO₄ и Fe₂(SO₄)₃ с молярным соотношением Zn : Co : Fe равным 1 : 2 : 1, соответственно, и 4.3 мл 0.3 М раствора мочевины. Полученную микроэмульсию нагревали в изготовленном из нержавеющей стали автоклаве при $T = 100$ °С 12 ч и охлаждали до комнатной температуры. Осадок центрифугировали, промывали и высушивали. Варьирование температурой синтеза, временем проведения реакции, концентрациями мочевины, а также молярным соотношением ЦТАБ и воды позволило авторам работы [41] подобрать оптимальные параметры синтеза гомогенных нанонитей Zn–Co–Fe СДГ.

Методика **лазерного распыления**, использованная для получения наноразмерных слоев биметаллических, в том числе Fe–Co СДГ, описана в работе [52]. Синтез проводят в две стадии: на первой в деионизированную воду при комнатной температуре распыляют анод 1, служащий источником трехвалентных металлов, а на второй – в полученную коллоидную смесь распыляют анод 2, служащий источником двухвалентных металлов. Контроль над соотношением катионов осуществляют по времени распыления, при этом фиксируется и сравнивается потеря массы анодов. Режим лазерной обработки следующий: источник излучения *Q-switched Nd-yttrium aluminum garnet laser*, режим излучения 0.265 Дж /см², длина волны 1064 нм, период пульсации 5.5 нс, частота 10 Гц. Более подробно данная методика описана в работе [64]. Применение данного метода позволило получить устойчивые к агломерации слои СДГ молекулярной толщины, которые последовательно наносили на твердую подложку. В целом, использование лазерного распыления минимизирует количество анионов, поступающих в систему в процессе синтеза, что способствует росту устойчивости гидроксидных нанослоев в коллоидном растворе без использования химических стабилизаторов.

Использование **механосинтеза** для быстрого прямого получения кристаллических структур Ni(II)–Fe(II)–Fe(III) СДГ и Co(II)–Fe(II)–Fe(III) СДГ с интеркалированными анионами хлорида показано в работах [46, 51]. Для синтеза использовали шаровую мельницу барабанного типа, изготовленную из тефлона, диаметром 90 мм и емкостью 500 мл. В качестве измельчителя использовали шары диаметром 3 мм, изготовленные из

стали такого состава: Fe > 99.19 мас. %, Mn < 0.60 мас. %, C < 0.13 мас. %, P < 0.04 мас. %, S < 0.04 мас. %. Объем шаров составил 40 % от емкости барабанной камеры. Камеру заполняли 60 мл 75 мМ раствора CoCl_2 (pH = 5.0). Для предотвращения окисления Co^{2+} , содержание кислорода в газовой фазе камеры не превышало 2 об. %, что регулировалось подачей аргона. Процесс диспергирования проводили в течение 6 ч при комнатной температуре. Скорость вращения барабана – 140 об⁻¹. Полученный темно-зеленый осадок промывали ацетоном, центрифугировали, декантировали и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Преимуществом данного метода является отсутствие необходимости в использовании железосодержащих солей и щелочи для получения гидроксидов и регулирования значения pH среды. Показательно, что при проведении механосинтеза окислению подвергаются катионы Fe^{2+} , при этом количество Co^{2+} остается практически неизменным. В результате проведения механосинтеза были получены хорошо окристаллизованные агрегаты тонких наноразмерных пластинок СДГ размером 100 – 200 нм. В работе [46] показано, что молярное соотношение ($\text{Co}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$) и Fe^{3+} равно 2.2, что соответствует максимально возможному замещению двухвалентных катионов в структуре СДГ трехвалентными [35]. Как показано на примере $\text{CoFe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [65], дальнейшая механохимическая обработка СДГ может привести к формированию наноразмерных частиц ферришпинели (феррита кобальта CoFe_2O_4).

Формирование смешанных Fe – 3d-металл слоистых двойных гидроксидов на поверхности вращающегося стального дискового электрода, контактирующего с водными растворами неорганических солей и воздухом, было отмечено нами при проведении процесса **ротационно-коррозионного диспергирования** [66]. Химический механизм образования СДГ в открытых системах на основе железа и сталей (как при механосинтезе, так и при коррозионном процессе) связан с прохождением пространственно-разделенной реакции ионизации железной составляющей стали и деполяризации кислорода на ее катодных участках. Катодный процесс насыщает зону реакции анионами гидроксила и способствует росту значения pH. Взаимодействие гидроксила с аквагидроксоформами железа и двухвалентных металлов приводит к образованию на поверхности стали железосодержащих слоистых двойных гидроксидов, допированных соответствующими катионами. Исследование свойств смешанных СДГ, полученных на поверхности стали, показало, что они, в отличие от Fe(II)–Fe(III) СДГ, не обладают восстановительными свойствами и, как следствие, способностью к фазовым трансформациям в условиях окружающей среды. Образование гидроксикарбонатных Fe–Zn СДГ на поверхности гальванизированной (оцинкованной) стали, контактировавшей с горячей водой в течение длительного времени, было зафиксировано и в работе [67].

Для синтеза ряда слоистых двойных гидроксидов кобальтового [68], никель-кобальтового [69] и железо-кобальтового [70, 71] состава наряду с химическими и механохимическими методами была разработана инновационная **топохимическая технология оксидативного интеркалирования**.

Для проведения топохимического процесса гомогенным осаждением растворов, содержащих катионы Co^{2+} и Fe^{3+} , при гидролизе гексаметилентетрамина в атмосфере азота были получены микрометровые гексагональные пластинки смешанного гидроксида $\text{Co}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}(\text{OH})_2$ со структурой брусита, используемые в качестве фазы-прекурсора [71]. Оксидативное интеркалирование раствором йода (I_2) в хлороформе (CHCl_3) привело к трансформации гидроксида в Co(II)–Fe(III) СДГ со структурой гидроталькита. Вследствие

топохимического характера превращений, новообразованные СДГ унаследовали высокую степень кристалличности и гексагональную морфологию фазы-прекурсора.

После проведения ионообменного процесса и ультразвуковой обработки в формамиде, слоистые двойные гидроксиды расщепились на однослойные наноразмерные структуры, что сопровождалось выходом анионов йодида из их межслоевого пространства. Дальнейшее усовершенствование данной методики было освещено в работе [70], в которой хорошо окристаллизованные гексагональные пластинки смешанного Fe–Co гидроксида со структурой брусита получали дефлегмированием (перегонкой с обратным холодильником) разбавленных (7.5 мМ) водных растворов CoCl_2 и FeCl_2 с гексаметилтетрамином в атмосфере азота. Полученный раствор перегоняли в течение 5 ч при перемешивании и промывали без доступа кислорода для предотвращения окисления катионов Fe^{2+} . Окислительное интеркалирование йода в структуру $\text{Co}^{2+}_{1-x}\text{Fe}^{2+}_x(\text{OH})_2$ проводили в растворе $\text{I}_2 / \text{CHCl}_3$ от одного до семи дней. Полученный осадок отфильтровывали и промывали безводным этанолом до обесцвечивания фильтрата и переводили в другие анионные формы по ионообменной методике [69]. Ионный обмен проводили в продутом азотом 1.5 М водно-этанольном (1 : 1) растворе перхлората с добавлением йода. Суспензию встряхивали в закрытой емкости в течение 24 ч, после чего фильтровали, промывали дегазированной водой и безводным этанолом и высушивали на воздухе. Регулирование концентрации окислителя (йодида и трийодида) позволило получить гомогенную монофазу Co–Fe СДГ, а низкие концентрации Fe^{2+} в исходном прекурсор $\text{Co}^{2+}_{1-x}\text{Fe}^{2+}_x(\text{OH})_2$ способствовали частичному окислению Co^{2+} до Co^{3+} и, в целом, изменению структуры конечного СДГ.

3. Структура и морфология железосодержащих СДГ

В настоящее время кристаллическое строение Fe(II)–Fe(III) слоистых двойных гидроксидов (Green Rust) изучено достаточно хорошо [72]. В общем виде структуру Green Rust слагают слои гидроксида железа (II) со структурой брусита, в которых катионы Fe^{2+} частично замещены катионами Fe^{3+} , что определяет положительный заряд гидроксидных слоев. В межслоевом пространстве Fe(II)–Fe(III) СДГ находятся молекулы воды и координирующие структуру Green Rust анионы, которые обеспечивают электронейтральность соединения в целом. В зависимости от геометрической формы аниона выделяют два типа Green Rust. Так, сферические и планарные анионы (Cl^- , CO_3^{2-}) координируют гидроксидные слои в ромбоэдрическую структуру GRI, а трехмерные (тетраэдрические) анионы (SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , ClO_4^-) – в гексагональную структуру GRII. Общая формула Green Rust записывается как: $[\text{Fe}(\text{II})_{(6-x)}\text{Fe}(\text{III})_x(\text{OH})_{12}]^{x+}[(\text{A})_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, где $x = 0.9 - 4.2$, а значение n обозначает валентность межслоевых анионов. В структуре GRII каждый катион Fe^{3+} окружен шестью катионами Fe^{2+} ; соотношение катионов $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$ постоянно и равно двум [72]. В структуре GRI данное соотношение непостоянно и может варьироваться в широких пределах [73 – 76].

Fe(II)–Fe(III) слоистые двойные гидроксиды характеризуются высокой сорбционной активностью по отношению к катионам переходных 3d-металлов, которые способны частично или полностью замещать железо в гидроксидных слоях и образовывать смешанные структуры. Изоморфное замещение Fe^{2+} другими двухвалентными катионами (Cu, Ni, Zn, Cd, Co и Mg) может проходить в процессе

формирования Green Rust [77]. Относительная устойчивость смешанных СДГ выше по сравнению с устойчивостью индивидуальных фаз гидроксидов металлов, и, в целом, зависит от типа замещающих катионов, возрастая в ряду: $\text{Co}^{2+} \sim \text{Ni}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$ [78].

Как уже было упомянуто выше, наличие в структуре Green Rust катионов Fe^{2+} делает ее чувствительной к окислительным условиям. Однако даже неполное замещение Fe^{2+} катионами Ni^{2+} в структуре слоистого двойного гидроксида обеспечивает ее высокую устойчивость к окислению на воздухе, причиной чего является уменьшение содержания катионов Fe^{2+} в поверхностном слое смешанного СДГ [79]. Показательно, что в смешанных СДГ степень окисления могут менять не только катионы железа, но и катионы других металлов, входящих в их структуру, например, кобальта [59, 80]. Тип решетки Green Rust не влияет на возможность прохождения катионообменных процессов: в Ni(II)–Fe(II) СДГ катионы Ni^{2+} могут замещать катионы Fe^{2+} как в структуре Green Rust I [81 – 84], так и в структуре Green Rust II [85, 86]. Как было показано на примере Fe – Zn СДГ [29, 50], тип координирующего аниона определяет фазовый состав конечного продукта реакции, особенности его структуры (тип кристаллической решетки, межплоскостные расстояния), электрокинетические (ТНЗ), оптические и термические свойства, каталитическую активность и другие. Зависимость спектроскопических характеристик смешанных Fe – Co СДГ от условий синтеза раскрыта в работе [80].

Комплексное изучение процесса формирования Ni(II)–Fe(II) СДГ позволило установить взаимосвязь между **массовым соотношением катионов** (железа и никеля) и фазовым составом осадков, полученных при соосаждении соответствующих неорганических солей в присутствии щелочи. Например, в работе [84] был исследован механизм окисления смешанного гидроксида железа (II) и никеля, изоморфного в структуре гидроксихлоридного GRI ($3\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), при замещении катионов Fe^{2+} катионами Ni^{2+} в хлоридсодержащей дисперсионной среде. Варьирование соотношением Fe : Ni приводило к изменению фазового состава образовавшегося осадка. Так, при отношении 1 : 3 в растворе осаждалась устойчивая к окислению структура $3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$; при соотношении 1 : 1 данная структура включала в себя элементы оксигидроксида железа $2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{FeOOH} \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а при соотношении больше 5 : 3 в состав осадка входили два оксигидроксида железа (лепидокрокит и гетит) и железо-никелевый гидроксихлорид.

Дальнейшие исследования фазовых трансформаций смешанных Fe(II)–Fe(III) СДГ со структурой пирроаурита показали, что, окисление $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в присутствии Cl^- или CO_3^{2-} проходит в две стадии. На первой стадии образуется GR I: [$3\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$] или [$4\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{Fe}_2(\text{OH})_4\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$], а на второй – оксигидроксид железа [82]. Использование в качестве исходного осадка гидроксида $\text{Ni}_x\text{Fe}_{(1-x)}(\text{OH})_2$ явилось причиной образования смешанных СДГ со структурой Green Rust I, в которых катионы Fe^{2+} замещены катионами Ni^{2+} . Окисление Ni(II)–Fe(II) СДГ (Green Rust I) при избытке OH^- инициировало анионообменный процесс и образование гидроксидного GRI с интеркалированными в межслоевое пространство анионами гидроксила и молекулами воды.

Влияние соотношения катионов Fe : Ni на механизм структурообразования при воздушном окислении смешанного Ni(II)–Fe(II) гидроксида было исследовано в работе [83]. Так, при соотношении $\text{Fe}(\text{III}) : [\text{Fe}(\text{II}) + \text{Ni}(\text{II})] = 1 : 3$ была получена структура, соответствующая идеализированной формуле пирроаурита $\text{Ni}_{(3-x)}\text{Fe}_x\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_8\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$,

окисление которой приводило к трансформации остатка $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ -групп в $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH}$ -группы. В диапазоне соотношений $\text{Fe}(\text{III}) : [\text{Fe}(\text{II}) + \text{Ni}(\text{II})]$ от 1 : 3 до 3 : 2 осаждались аморфные оксигидроксиды $\text{Fe}(\text{III})$ или $\text{Ni}(\text{II})\text{--Fe}(\text{III})$, а при соотношении 3 : 2 образовывался лепидокрокит. При минимальном соотношении 1 : 5 в исследуемой системе проходило образование смешанного гидроксихлоридного $\text{Ni}(\text{II})\text{--Fe}(\text{III})$ СДГ со структурой пирроаурита, в химическом составе которого определены минимальные количества Cl^- и $\text{Fe}(\text{III})$. Использование метода Мессбауэровской спектроскопии (МС) для исследования продуктов окисления чистого гидроксихлоридного Green Rust и смешанного $\text{Ni}(\text{II})\text{--Fe}(\text{III})$ СДГ показало их принципиальное отличие. В то время как окисление Green Rust приводит к образованию лепидокрокита, структура смешанного $\text{Ni}(\text{II})\text{--Fe}(\text{III})$ СДГ проявляет устойчивость к действию кислорода воздуха и, в зависимости от соотношения $\text{Ni}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$, может оставаться единственной фазой или образовывать двухфазную систему СДГ с лепидокрокитом [81].

Анализ процесса окисления смешанного СДГ со структурой Green Rust II, образовавшегося при соосаждении сульфатов никеля и железа (II), показал [86], что на первой стадии катионы Ni^{2+} замещали катионы Fe^{2+} в гидроксидном слое с образованием фазы $x\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot (6-x)\text{FeOOH}$, NiSO_4 , $n\text{H}_2\text{O}$, где значение x варьировалось в диапазоне 2 – 4. При этом наличие никеля в структуре СДГ стабилизировало ее от дальнейшего окисления. При значении $x = 0$ на первой стадии процесса образовывалась структура $4\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{FeOOH}$, NiSO_4 , $n\text{H}_2\text{O}$, а на второй – лепидокрокит. В работе [86] показано, что замещение Fe^{2+} катионами Ni^{2+} в сульфатсодержащем слое препятствовало формированию гетита.

Согласно [87], формирование структуры Green Rust II при окислении $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в присутствии анионов SO_3^{2-} и SO_4^{2-} , проходит в три стадии. Первая стадия связана с образованием $\text{Fe}_6^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_{16}\text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, вторая – с его частичным окислением до $\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, третья – с полным окислением в лепидокрокит. При этом наблюдалось одновременное окисление SO_3^{2-} до SO_4^{2-} в растворе и $\text{Fe}(\text{II})$ до $\text{Fe}(\text{III})$ – в фазе. Похожее поведение системы было показано и для смешанных $\text{Ni}\text{--Fe}$ СДГ [85]. Образование гидроксисульфитного СДГ $\text{Ni}_6^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_{16}\text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ отмечалось при отношении железа к никелю 1 : 3, при этом концентрации $\text{SO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$, а $\text{Fe}(\text{II})$ был полностью окислен *in situ*. В такой системе окисление гидроксисульфита в структуре СДГ происходит даже при условии его полного окисления в растворе. Окисление данной фазы в отсутствие SO_4^{2-} приводит к переосаждению ферригидрита, а в отсутствие никеля – к осаждению лепидокрокита. При увеличении соотношения $\text{Fe} : \text{Ni}$ до 1 : 2 окисление гидроксисульфитного $\text{Ni}(\text{II})\text{--Fe}(\text{III})$ СДГ проходит полностью с образованием гидроксисульфатного $\text{Ni}(\text{II})\text{--Fe}(\text{III})$ СДГ. При соотношениях 1 : 2 – 1 : 3 сосуществуют фазы ферригидрита, гидроксисульфитного и гидроксисульфатного СДГ, а при соотношении 4 : 3 гидроксисульфитный СДГ полностью трансформируется в ферригидрит и гидроксисульфатный СДГ.

Показательно, что никель не только препятствует трансформации смешанных железосодержащих СДГ, но и оказывает ингибирующее действие на восстановление гидратированных оксидов $\text{Fe}(\text{III})$ бактериальной культурой *Shewanella putrefaciens strain CN32*, проходящее через стадию формирования смешанного слоистого двойного гидроксида со структурой GR II [88]. Однако в этом случае ингибирующее влияние Ni^{2+} на восстановление $\text{Fe}(\text{III})$ связано, преимущественно, с уменьшением количества

жизнеспособных клеток (на 50 % при концентрации никеля $10^{-3} - 10^{-4}$ М и на 25 % при его концентрации 10^{-5} М), а не со структурными особенностями самих СДГ.

Другими важными параметрами, определяющими механизм образования гидроксисульфатного и гидроксикарбонатного Green Rust, допированного катионами металлов (цинка), являются **значения Eh и pH** [89]. Изменение фазового состава осадка, в зависимости от значения pH , проходит в три стадии на первой из которых при значениях $pH = 5,5 - 6,7$ формируется плохо окристаллизованная структура швертманнита (окси(гидрокси)сульфата железа(III)); на второй стадии ($pH > 6,9$) образуется гидроксисульфатный Green Rust, допированный катионами цинка, (максимальное количество данной фазы образуется при $pH \sim 9,4$); на третьей стадии в структуре Green Rust проходит замещение анионов SO_4^{2-} анионами CO_3^{2-} с образованием гидроксикарбонатного Green Rust, допированного катионами цинка. При этом до $pH \sim 11$ он остается устойчивым к фазовым трансформациям в другие железо-кислородные фазы, например, магнетит.

Сравнение параметров кристаллической решетки чистого Green Rust и смешанного цинксодержащего СДГ показало [89] уменьшение параметров кристаллической решетки a и c , что коррелировалось с величиной ионных радиусов Zn^{2+} (0.74 Å) и Fe^{2+} (0.78 Å) и, таким образом, косвенно указывало на замещение железа цинком в октаэдрических гидроксидных слоях Green Rust. Интеркалирование компонентов органической природы в межслоевое пространство СДГ тоже приводило к изменению параметров его кристаллической решетки. Так, диффракционный пик 8.5 Å Zn–Fe–Cl–СДГ, относящийся к межплоскостному расстоянию (001) гидроксихлоридного СДГ, при интеркалировании витамина С смещался в сторону малых углов, и межплоскостное расстояние структуры увеличивалось до 10.8 Å [43]. Вычитание 4,8 Å, соответствующее толщине гидроталькитоподобного слоя [2], позволило вычислить расстояние между гидроксидными слоями со структурой брусита, занятое витамином С, равное 6 Å.

На структуру смешанных слоистых гидроксидов влияет **степень окисленности исходных компонентов**. Например, в работе [71] сделан акцент на то, что для получения хорошо окристаллизованных частиц Со(II)–Fe(III) СДГ целесообразно использовать фазы гидроксидов со структурой брусита $(Co(OH)_2$ и $Fe(OH)_2$ или $Co_xFe_{1-x}(OH)_2$), быстрая трансформация которых, при значениях $pH > 6,0$, проходит с частичным окислением двухвалентных катионов. Соосаждение катионов Fe^{3+} непосредственно с двухвалентными катионами (Mg^{2+} , Co^{2+}) способствует формированию плохо окристаллизованных гелеобразных агрегатов [26, 90, 91]. Последующая гидротермальная обработка позволяет повысить степень кристалличности СДГ, однако таким способом никогда не были получены совершенные монодисперсные кристаллы микрометрового размера [92]. Возникшая при получении Fe–Со СДГ проблема амфотерности гидроксида кобальта была решена в работе [93].

Фактором, влияющим на морфологию и размер частиц СДГ, является **температура** проведения процесса фазообразования. Так, частицы Zn–Со–Fe слоистых гидроксидов, синтезированные методом микроэмульсий в течение 12 ч при $T = 100$ °С, представляют собой проволоки (нити) диаметром 10 нм и длиной от 100 до 600 нм [41]. При 120 °С в дисперсии Zn–Со–Fe СДГ сосуществуют как наночастицы, так и нанопроволоки, с меньшим содержанием последних, а при 180 °С в образце доминируют частицы. Дальнейшее повышение температуры разрушает микроэмульсию, вследствие чего

проходит быстрое зарождение хаотично ориентированных кластеров и неупорядоченный рост частиц [94, 95].

Как правило, смешанные СДГ, полученные традиционным методом соосаждения, имеют форму гексагональных пластинок микрометровых размеров с преимущественным ростом кристаллов перпендикулярно подложке (в направлении *c*). В то же время, для изготовления ряда функциональных материалов (катализаторов, сорбентов, ионных литиевых батарей, электродов и носителей для клеточной доставки лекарственных препаратов и генов) большой интерес представляют макроструктуры сферической формы, созданные на основе слоистых двойных гидроксидов [96]. Для синтеза сложных многоуровневых структур ключевым моментом является управление микроморфологией и агрегацией первичных частиц или кристаллитов СДГ [4, 97]. На сегодняшний день для получения слоистых двойных гидроксидов сферической формы используют две основные схемы синтеза: мягкие матрицы, такие, как капли эмульсии или мицеллы [98, 99], и жесткие, отрицательно заряженные сферы (матрицы), на которых проводят послойное формирование оболочки из ансамблей СДГ *layer-by-layer assembly* [97, 100, 101]. Преимуществами жесткой матрицы признаны легкий контроль над размером сфер [102] и управление свойствами матрицы с помощью функциональных групп на ее поверхности [103]. Не меньший интерес для практического использования представляют расщепленные на слои структуры СДГ, полученные топохимическим оксидативным интеркалированием, которые характеризуются двумерной анизотропией, положительным зарядом слоя и уникальными физико-химическими свойствами (магнитными, электронными, каталитическими), определяемыми чрезвычайно малой толщиной расщепленного слоя [69].

4. Использование железосодержащих СДГ для получения дисперсных ферришпинелей

Принцип использования смешанных слоистых гидроксидов для получения дисперсных ферритов был раскрыт в работе [104], где показано, что разрушение структуры СДГ при температуре ~ 400 °С приводит к образованию тонкодисперсной фазы смешанных оксидов со структурой ферришпинели. Учитывая факт, что шпинелеподобная фаза при термической обработке сохраняет морфологию частиц слоистых двойных гидроксидов, в работе [105] был сделан вывод о топотактическом характере высокотемпературного превращения СДГ.

С учетом разницы давлений, фазовые трансформации смешанных Co–Fe СДГ при гидротермальном процессе и при прокаливании на воздухе проходят при разных температурах. Так, гидротермальная обработка суспензии СДГ при 100 °С завершается формированием хорошо окристаллизованного Co–Fe оксида черного цвета, описанного в [106]. Термическая деструкция гидрокарбонатных СДГ при прокаливании на воздухе начинается с $T \sim 115$ °С. Наличие на кривых ДТА двух эндоэффектов относят к: 1. потере межслоевой воды, которое завершается при $T \sim 180 - 280$ °С; 2. разрушению гидроксидных слоев при удалении структурной воды вследствие дегидроксиляции решетки, сопровождающейся декомпозицией анионов карбоната и выделением CO₂ в диапазоне температур 300 – 480 °С [54]. Аналогичные данные были получены и по Fe–Ni СДГ, для

которых выделение молекул межслоевой воды было зафиксировано в диапазоне температур 100 – 200 °С [107].

В работе [28], на примере гидроксисульфатных СДГ, показано влияние природы катиона на количество и температуру эндотермических эффектов. Так, полное разрушение структуры Mg–Fe(II)–Fe(III) СДГ завершается до $T = 400$ °С и сопровождается четырьмя эндоэффектами, относящимися к: 1. десорбции воды, физически связанной с внешней поверхностью кристаллитов; 2. удалению воды, интеркалированной в межслоевом пространстве СДГ; 3. дегидроксиляции решетки СДГ и 4. декомпозиции межслоевых сульфат-анионов. Для Co–Fe(II)–Fe(III) СДГ характерны три эндоэффекта, наблюдаемых при температурах ~ 80, 120 – 160 и 160 – 350 °С, а для Ni–Fe(II)–Fe(III) СДГ – одного широкого эндоэффекта в диапазоне температур от комнатной до 150 °С. Очевидно, что деструкция никельсодержащих СДГ проходит при более низких температурах, по сравнению с кобальт- и магнийсодержащими СДГ, что указывает на меньшую силу водородной связи между молекулами межслоевой воды и анионами, а также меньшую силу электростатического притяжения между гидроксидными слоями и анионами, что облегчает потерю массы и трансформацию кристаллической решетки слоистых гидроксидов, как таковой.

Для сравнения, деструкция межслоевых анионов SO_4^{2-} в структуре $CoFe^{II}Fe^{III}$ –СДГ, сформированных на поверхности полистереновых сферических частиц и имеющих морфологию «цветка» и «малины», завершается после прокаливании в течение 2 ч при $T = 900$ °С [96]. Двухчасового прокаливании образцов при 700 °С оказалось недостаточным для полного удаления следовых количеств сульфатов, что было установлено в данной работе методом энергодисперсионной спектроскопии.

Температурная трансформация порошков железо-кислородных фаз, содержащих гидроксисульфатные смешанные СДГ железа и кобальта, никеля, меди или цинка, полученные методом ротационно-коррозионного диспергирования, сопровождалась проявлением нескольких эндоэффектов. Удаление адсорбционной (физически связанной воды) проходило в диапазоне температур 106 – 113 °С; переход низкотемпературного магнетита в маггемит – при 200 – 240 °С; дегидроксиляция решетки оксигидроксидов – при 272 – 281 °С; трансформация маггемита в гематит – при 324 – 340 °С. Полное разрушение структуры СДГ, сопровождаемое существенной потерей массы образцов (14 – 31 мас. %), зафиксировано в температурном диапазоне от 625 до 780 °С [108].

Возможность практического использования слоистых двойных гидроксидов со структурой гидроталькита в качестве единственной фазы-прекурсора для получения частиц ферришпинели $MgFe_2O_4$, с равномерно распределенными катионами железа и магния, была показана в работе [109]. Условием получения мономинеральной фазы ферришпинели определено соблюдение ферритного соотношения катионов Mg : (Fe(II) + Fe(III)) = 1 : 2, нарушение которого приводило к образованию второй фазы – гематита при избытке железа или оксида магния при избытке последнего.

Подобные закономерности были установлены и для системы с кобальтом. Количественный синтез гидроксикарбонатных Co–Fe СДГ и их смесей с гидратированными оксидами железа проводили осаждением гидроксидов металлов при заданных значениях pH и последующем прокаливании осадка при высоких температурах [26]. В зависимости от молярного соотношения кобальта и железа в осадках образовывались либо монофазные образцы СДГ, либо смешанные фазы оксидов железа и

кобальта. Гомогенные хорошо окристаллизованные частицы ферришпинели получали при молярном отношении кобальта(II) и железа 1 : 2. Образцы с большим содержанием кобальта (соотношением Co : Fe) содержали разное количество примеси Co_3O_4 и CoO , формирование которых отмечалось даже в окислительных условиях при $T = 800 - 900$ °С.

В работе [28] для получения ферришпинелей были использованы гидроксисульфатные железосодержащие СДГ, допированные катионами магния, кобальта и никеля. Термическая обработка СДГ с заданным соотношением катионов металлов позволила получать в одну стадию дисперсные оксиды и ферриты соответствующих металлов при соблюдении ферритного (1 : 2) соотношения $M^{2+} / (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$. При этом определяющим условием синтеза высококачественной ферришпинели явилось использование для термического превращения единственной фазы-прекурсора с ферритным соотношением катионов (1 : 2), которое наследовал и сам продукт фазовой трансформации. Термическая трансформация продуктов ротационно-коррозионного диспергирования – смеси железосодержащих фаз, в состав которых входят СДГ, допированные катионами кобальта, никеля, цинка или меди, проходит при нарушении ферритного соотношения металлов (1:10), в результате чего образуется единственная фаза оксида железа, допированного катионами 3d-металлов, а не ферришпинели [110].

Таким образом, проведенные исследования позволили выделить принципиальную роль **стехиометрического соотношения катионов** металлов в фазе-прекурсор (СДГ) для формирования гомогенных мономинеральных фаз ферришпинелей, сохраняющих исходное соотношение катионов.

Применение Fe–Ni СДГ в качестве прекурсора для одностадийного получения наночастиц ферришпинелей с контролируемыми физико-химическими свойствами, описано в работе [39]. Использование слоистых двойных гидроксидов железа и кобальта в качестве прекурсоров для синтеза нормальных и обращенных шпинелей освещено в ряде работ [59, 90, 111 – 114], а их использование для получения смешанных оксидов железа и кобальта находим в работе [26].

Кинетика и механизм фазовых трансформаций гидроксикарбонатного и гидроксинитратного СДГ при гидротермальном процессе и последующем прокаливании осадков были описаны в работе [59]. Деструкция СДГ в гидротермальных условиях зависит от анионной составляющей и проходит при температурах < 180 °С. Так, одновременная дергидратация и дегидроксиляция гидроксикарбонатных СДГ осуществляется при $T = 167$ °С, в то время как для трансформации гидроксинитратных СДГ, вследствие большей концентрации железа в образце, требуются более высокие температуры (185 °С). В результате гидротермальных превращений образуются две термодинамически устойчивые фазы со структурой нормальной Co_3O_4 и обращенной CoFe_2O_4 шпинели. Механизм данного процесса связан с растворением фазы-прекурсора (СДГ) и последующим переосаждением двух фаз оксидов. Твердофазная декомпозиция СДГ зафиксирована при $T = 400$ °С, когда значительную роль играет диффузия катионов. В таких условиях формирование одной метастабильной фазы шпинели $\text{Co}^{2+}(\text{Co}^{3+}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_4$ кинетически выгоднее, чем образование двух устойчивых фаз. При этом наличие в структуре СДГ катионов Zn^{2+} , Co^{2+} и Fe^{3+} способствует их быстрому разрушению под действием температуры.

Полученные данные хорошо согласуются с результатами более ранних исследований, в частности, в работах [90, 92] было отмечено образование метастабильной

фазы магнетита со структурой ферришпинели, обогащенного катионами кобальта, при $T < 450$ °С. В то же время, полное растворение Co и Fe в структуре ферришпинели, полученной при трансформации СДГ (соотношение Co : (Co + Fe) 0,66 – 0,80) достигается только при $T > 900$ °С [115]. При температурах < 900 °С в фазовом составе порошков сосуществуют фазы кобальтита и феррита. Образование двухфазной системы при гидротермальном превращении СДГ объяснено в работе [116] с точки зрения координации в оксидах со структурой шпинели Fe(III) преимущественно тетраэдрических позициях, что делает данную фазу метастабильной [117]. При разрушении Co–Fe СДГ образуется обогащенная кобальтом нормальная шпинель и обогащенная железом обращенная шпинель [80]. Учитывая идентичность кристаллической структуры ферришпинели, полученной в одном и другом случаях, формирование того или иного продукта термического превращения определяется энергией катионов и их предпочтительной координацией в тетраэдрических или октаэдрических позициях шпинели.

В целом, для шпинелей характерны два типа кристаллических решеток, которые определяются позициями, занимаемыми катионами в плотнейшей упаковке [118]. Обычно, катионы Me^{2+} и Fe^{3+} распределяются в обеих позициях: А – тетраэдрических и В – октаэдрических. В нормальных шпинелях катионы M^{2+} занимают тетраэдрические позиции, а Fe^{3+} – октаэдрические, в то время как в обращенной шпинели половина ионов Fe^{3+} занимает тетраэдрические позиции. Внедрение в кубическую решетку шпинели двухвалентных катионов переходных $3d$ -металлов вносит существенные изменения в величину параметра a , который может выступать функцией ионных радиусов Me^{2+} . В то же время, неравномерное распределение катионов в структуре ферришпинели делает такое соотношение неочевидным и больше отражается на различии размеров кристаллитов. В работе [119] показано, что для стехиометрических ферришпинелей, полученных при прогреве СДГ-прекурсоров, величина a равна: $MgFe_2O_4$ – 0.8394 нм; для $CoFe_2O_4$ – 0.8383 нм; для $NiFe_2O_4$ – 0.8338 нм, а размер кристаллитов, соответственно, 38.6; 49.0 и 42.0 нм.

Суммарное воздействие **температуры** и **магнитного поля** на фазовый состав и морфологию продуктов превращения СДГ продемонстрировано в работах [114, 116, 120]. Например, в работе [114] показано различие морфологии и фазового состава продуктов трансформации соосажденных Co–Fe СДГ под действием сильного (10 Т) внешнего магнитного поля или при его отсутствии в зависимости от температуры прокаливания. Согласно представленным данным, при $T = 400$ °С проходит частичное окисление Co^{2+} с образованием фазы $Co^{II}Co^{III}Fe^{III}O_4$, при этом без воздействия магнитного поля образуются агрегаты, состоящие из частиц сферической формы, а под действием поля – пористые ламеллярные агрегаты. При температуре выше 500 °С в составе продуктов прокаливания преобладает фаза феррита кобальта $CoFe_2O_4$, а при повышении T до 800 °С образуется двухфазная система $CoFe_2O_4$ (40.5 %) и Co_3O_4 . Эффект магнитного поля проявляется в появлении фазы $CoFe_2O_4$ при $T < 500$ °С, а также увеличении относительного количества ферришпинели (61.2 %) и повышении степени ее кристалличности при 800 °С. Образцы ферришпинелей, полученные под действием магнитного поля, характеризуются пластинчатой морфологией, большим размером зерен (100 нм), по сравнению с образцами, полученными без действия магнитного поля (50 нм). Намагниченность насыщения

образцов, сформировавшихся под действием поля, составляет 22.6 эмо / г, в то время как без воздействия поля она ниже и равна 19.8 эмо / г.

Сравнение эффективности прокаливания порошков СДГ для получения ферришпинелей показало преимущество данного метода перед другими, наиболее часто используемыми, методами синтеза аналогичных фаз [119]. Для получения ферришпинели порошок СДГ прокаливали на воздухе при $T = 900$ °С в течение 2 ч при скорости нагрева 10 °С / мин, после чего образец охлаждали до комнатной температуры. Для сравнения ферришпинели были получены прокаливанием двух других фаз-прекурсоров при $T = 1100$ °С в течение 10 ч со скоростью нагрева 10 °С / мин с последующим охлаждением прокаленных образцов на воздухе. В качестве прекурсоров были использованы 1. стехиометрические смеси оксидов – порошков гематита и простых оксидов NiO, MgO или CoO и 2. осадки, полученные при обезвоживании суспензии соосажденных в слабощелочной среде гидроксидов соответствующих металлов. Отмеченное в работе нарушение стехиометрического соотношения при использовании «мокрохимического» метода отнесено к частичному окислению железа кислородом воздуха, что указывает на необходимость проведения процесса соосаждения в инертной атмосфере. Проведенное исследование показало ряд преимуществ использования СДГ-прекурсоров для получения гомогенных ультрадисперсных порошков ферришпинели, по сравнению с двумя другими протестированными методами. Речь идет о: 1. равномерном, на атомном уровне, распределении катионов металлов в структуре ферришпинели; 2. меньших температурах и продолжительности нагрева СДГ до формирования структуры ферришпинели; 3. меньшем шансе возникновения неконтролируемых побочных реакций. В дополнение, как показано на примере Ni(II)–Fe(III) СДГ [121], примесь оксидов $(\text{NiO})_x \cdot \text{NiFe}_2\text{O}_4$, образовавшаяся после прокаливания СДГ при 900 °С, может быть удалена при ультразвуковой обработке смеси (220 мг порошка в 10 мл концентрированной HNO_3) в течение нескольких часов, ее последующем выдерживании при 150 °С до закипания, охлаждении, магнитной сепарации при 0.1 Т, промывании дистиллированной водой и высушивании при 60 °С на воздухе.

5. Магнитные свойства ферришпинелей, полученных при термической трансформации железосодержащих СДГ

Одними из контролируемых параметров, характеризующих ферришпинели, являются их магнитные свойства. Анализ литературных данных, посвященных исследованию магнитных свойств дисперсных ферришпинелей, полученных при термической декомпозиции смешанных слоистых двойных гидроксидов, показал их существенное отличие от свойств аналогичных по составу и дисперсности образцов ферришпинели, синтезированных другими методами. В частности, образцы, полученные при прокаливании $\text{M}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ -СДГ прекурсоров при 900 °С отличаются магнитными характеристиками на нано- и микроуровне [111].

Сравнение магнитных характеристик порошков феррита магния, полученных при прокаливании: 1. железо-магниевых слоистых двойных гидроксидов; 2. смеси MgO или MgCO_3 и Fe_2O_3 показало различие намагниченности насыщения MgFe_2O_4 : в первом случае она выше и составляет 34.6 эмо / г, а во втором – 26.4 эмо / г [109]. Согласно [119], намагниченность насыщения ферришпинелей магния, кобальта и никеля, полученных

при прокаливании оксидов или соосаждением «мокрой химией» ниже по сравнению с ферришпинелями, полученными при прокаливании СДГ-прекурсоров.

Дополнительным параметром, вносящим свой вклад в регулирование магнитными свойствами ферришпинели, является **морфология** композитов. Так в работе [96] указывается на то, что управление архитектурой и морфологией сульфированных полистереновых наносфер, используемых в качестве матрицы для осаждения СДГ, их удаление при заданных значениях pH (2 – 7) и варьирование температурой прокаливания образцов позволяет получать нестехиометрические ферришпинели с магнитными характеристиками, отличающимися от характеристик их массивных аналогов. Например, намагниченность насыщения наносфер CoFe_2O_4 с наноархитектурой «малины» и нанопорошков CoFe_2O_4 ниже, по сравнению с массивными аналогами феррита кобальта (72 эмо / г) [122], в то время как их коэрцитивность (H_c) выше, чем у массивного аналога (980 Ое) [123]. Подобный наноразмерный эффект, влияющий на магнитные свойства CoFe_2O_4 , был отмечен и в работе [124]. В тоже время для сфер со структурой «малины» имеющих состав $(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ отмечается уменьшение показателей M_s и H_c , по сравнению с показателями полученных в этой работе Co–Fe-содержащих образцов, вследствие частичного замещения катионов кобальта катионами никеля [125]. Увеличение температуры прокаливания прекурсоров с 700 до 900 °С способствовало увеличению намагниченности образцов вследствие повышения степени кристалличности ферришпинелей и одновременной декомпозиции сульфатсодержащих примесей.

6. Выводы

1. Для получения смешанных слоистых двойных гидроксидов железа, содержащих в своей структуре катионы кобальта, никеля, магния, цинка, наиболее часто используют метод соосаждения неорганических солей в слабощелочной среде, который дополняют микроволновой или гидротермальной обработкой; механосинтез, метод микроэмульсий и синтез на поверхности инертных электродов. Структуры СДГ смешанного состава могут служить основой для высокотемпературного синтеза ультрадисперсных ферришпинелей.
2. На структуру и морфологию СДГ влияют: соотношение катионов (железа и второго 3d-металла), степень их окисленности, тип межслоевого аниона, значения Eh и pH среды, температура проведения процесса синтеза.
3. Преимуществами прокаливания СДГ-прекурсора при получении ферришпинелей по сравнению с керамическим методом (прокаливания оксидов или гидроксидов) являются: меньшая температура и длительность нагрева; отсутствие других неконтролируемых реакций; наследование фазой ферришпинели морфологии и соотношения катионов в структуре слоистых двойных гидроксидов.
4. Прокаливание СДГ позволяет контролировать магнитные свойства полученных ферришпинелей, что расширяет перспективы их практического использования в технике, биологии и медицине.

Ссылки

1. V. Rives. Layered Double Hydroxides: Present and Future. 2001, New York, Nova Sci. Publ., Inc.

2. F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari. Hydrotalcite-type anlonlc clays: preparation, properties and applications. *Catal. Today.*, 1991, 11, 173-301.
3. S.-J. Choi, J.-H. Choy. Layered double hydroxide nanoparticles as target-specific delivery carriers: uptake mechanism and toxicity. *Nanomed.*, 2011, 6, 5, 803-814.
4. X. Guo, F. Zhang, D.G. Evans, X. Duan. Layered double hydroxide films: Synthesis, properties and applications. *Chem. Commun.*, 2010, 46, 5197-5210.
5. B. I. Kharisov, H. V. R. Dias, O. V. Kharissova, V. M. Jiménez-Pérez, B. O. Perez, B. Muñoz. Iron-containing nanomaterials: synthesis, properties, and environmental applications. *RSC Adv.*, 2012, 2, 25, 9325.-9358.
6. C. Ruby, M. Usman, S. Naille, K. Hanna, C. Carteret, M. Mullet, M. François, M. Abdelmoula. Synthesis and transformation of iron-based layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.*, 2010, 48, 1-2, 195-202.
7. J. Y. C. Chen, L. Dang, H. Liang, W. Bi, J. B. Gerken, S. Jin, E. E. Alp, Sh. S. StahlJ. Operando analysis of NiFe- and Fe-oxyhydroxide electrocatalysts for water oxidation: Detection of Fe⁴⁺ by Mössbauer spectroscopy. *Am. Chem. Soc.*, 2015. DOI: 10.1021/jacs.5b10699.
8. D. Tang, J. Liu, X. Wu, R. Liu, X. Han, Y. Han, H. Huang, Y. Liu, Z. Kang. Carbon quantum dot / NiFe layered double-hydroxide composite as a highly effient electrocatalyst for water oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 2014, 6, 7918-7925.
9. R. Valdez, D. B. Grotjahn, D. K. Smith, J. M. Quintana, A. Olivas. Nanosheets of Co-(Ni and Fe) layered double hydroxides for electrocatalytic water oxidation reaction. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, 10, 909-918.
10. D. H. Youn, Y. B. Park, J. Y. Kim, G. Magesh, Y. J. Jang, J. S. Lee. One-pot synthesis of NiFe layered double hydroxide / reduced graphene oxide composite as an efficient electrocatalyst for electrochemical and photoelectrochemical water oxidation. *J. Power Sources*, 2015, 294, 437-443.
11. M. Gong, H. Dai. A mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts. *Nano Res.* DOI 10.1007/s12274-014-0591-z.
12. H. Lin, Y. Zhang, G. Wang, J.-B. Li. Cobalt-based layered double hydroxides as oxygen evolving electrocatalysts in neutral electrolyte. *Front. Mater. Sci.*, 2012, 6, 2, 142-148.
13. F. Song, X. Hu. Exfoliation of layered double hydroxides for enhanced oxygen evolution catalysis. *Nat. Comm.*, 2014, 5, 4477, 1-9.
14. W. Gao, Ch. Li, H. Chen, M. Wu, Sh. He, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan. Supported nickel-iron nanocomposites as a bifunctional catalyst towards hydrogen generation from N₂H₄-H₂O. *Green Chem.*, 2014, 16, 1560-1568.
15. J. Jiang, J. Zhu, R. Ding, Y. Li, F. Wu, J. Liu, X. Huang. Co-Fe layered double hydroxide nanowall array grown from an alloy substrate and its calcined product as a composite anode for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 40, 15969-15975.
16. Y. Li, M. Gong, Y. Liang, J. Feng, J.-E. Kim, H. Wang, G. Hong, B. Zhang, H. Dai. Advanced zinc-air batteries based on high-performance hybrid electrocatalysts *Natur. Commun.*, 2013, 4., 1805. doi: 10.1038/ncomms2812.
17. K. Nejati, K. Asadpour-Zeynali. Electrochemical synthesis of nickel-iron layered double hydroxide: Application as a novel modified electrode in electrocatalytic reduction of metronidazole. *Mater. Sci. Eng. C*, 2014, 35, 179-184.

18. D. Tonelli, E. Scavetta, M. Giorgetti. Layered-double-hydroxide-modified electrodes: electroanalytical applications. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2013, 405, 2, 603-614.
19. M. S. Burke, M. G. Kast, L. Trotochaud, A. M. Smith, Sh. W. Boettcher. Cobalt-iron (oxy)hydroxide oxygen evolution electrocatalysts: The role of structure and composition on activity, stability, and mechanism *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 10, 3638-3648
20. Z. Lu, W. Xu, W. Zhu, Q. Yang, X. Lei, J. Liu, Y. Li, X. Sun, X. Duan. Three-dimensional NiFe layered double hydroxide film for high-efficiency oxygen evolution reaction. *Chem. Commun.*, 2014, 50, 6479-6482.
21. Z. Kang, T. Xiao, X. Y. Tan, P. Xiang, L. H. Jiang. a novel nickel / iron-layered double hydroxide for supercapacitors. *Appl. Mech. Mater.*, 2014, 665, 115-118.
22. M. Gong, Y. Li, H. Wang, Y. Liang, J. Z. Wu, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, F. Wei, H. Dai. An advanced Ni-Fe layered double hydroxide electrocatalyst for water oxidation. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 23, 8452-8455.
23. L. Cui, H. Yin, J. Dong, H. Fan, T. Liu, P. Ju, Sh. Ai. A mimic peroxidase biosensor based on calcined layered double hydroxide for detection of H₂O. *Biosen. Bioelectr.*, 2011, 26, 3278-3283.
24. H. Li, X. Su, C. Bai, Y. Xu, Z. Pei, S. Sun. Detection of carbon dioxide with a novel HPTS / NiFe-LDH nanocomposite. *Sensors and Actuators B*, 2016, 225, 31, 109-114.
25. B. Rezaei, S. Damiri. Fabrication of a nanostructure thin film on the gold electrode using continuous pulsed-potential technique and its application for the electrocatalytic determination of metronidazole. *Electrochim. Acta*, 2010, 55, 1801-1808.
26. M. E. P. Bernal, R. J. R. Casero, V. Rives. Preparation and properties of Co-Fe mixed oxides obtained by calcination of layered double hydroxide. *Ceram. – Silikaty*, 2004, 48, 4, 145-154.
27. E. H. Nezhad, M. Ghorbani, M. Zeinalkhani, A. Heidari. A new technique to absorb yellow GX anionic pigments. *Am. J. of Chem.*, 2013, 3, 1, 6-9.
28. S. Tezuka, R. Chitrakar, A. Sonoda, K. Ooi, T. Tomida. Studies on selective adsorbents for oxo-anions. Nitrate ion-exchange properties of layered double hydroxides with different metal atoms. *Green Chem.*, 2004, 6, 104-109.
29. K. M. Parida, L. Mohapatra. Carbonate intercalated Zn / Fe layered double hydroxide: A novel photocatalyst for the enhanced photo degradation of azo dyes. *Chem. Eng. J.*, 2012, 179, 131-139.
30. F. B. D. Saiah, B.-L. Su, N. Bettahar. Nickel-iron layered double hydroxide (LDH): Textural properties upon hydrothermal treatments and application on dye sorption. *J. Hazard. Mater.*, 2009, 165, 206-217.
31. J. Ma, J. Ding, L. Yu, L. Li, Y. Kong, S. Komarneni. BiOCl dispersed on NiFe-LDH leads to enhanced photo-degradation of Rhodamine B dye. *Appl. Clay Sci.*, 2015, 109-110, 76-82.
32. A. Nakahira, T. Kubo, H. Murase. Synthesis of LDH-type clay substituted with Fe and Ni ion for arsenic removal and its application to magnetic separation. *IEEE Trans. Magn.*, 2007, 43, 6, 2442- 2444
33. A. Mendiboure, R. Schollhorn. Formation and anion exchange reactions of layered transition metal hydroxides. *Rev. Chem. Miner.*, 1986, 23, 819-827.
34. N. Iyi, T. Matsumoto, Y. Kaneko, K. Kitamura. Novel Synthetic Route to Layered Double Hydroxides Using Hexamethylenetetramine. *Chem. Lett.*, 2004, 33(9), 1122-1123.

35. A. I. Khan, D. O'Hare. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications. *J. Mater. Chem.*, 2002, 12, 3191-3198.
36. S. P. Newman, W. Jones. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. *New J. Chem.*, 1998, 22, 105-115.
37. Y. Tian, G. Wang, F. Li, D. G. Evans. Synthesis and thermo-optical stability of o-methyl red-intercalated ni-fe layered double hydroxide material. *Mater. Lett.*, 2007, 61, 8-9, 1662-1666.
38. E. Uzunova, D. Klissurski, S. Kassabov. Nickel-iron hydroxide carbonate precursors in the synthesis of high-dispersity oxides. *J. Mater. Chem.*, 1994, 4, 153-159.
39. X. Zhao, S. L. Xu, L. Wang, X. Duan, F. Zhang. Exchange-biased NiFe₂O₄ / NiO nanocomposites derived from NiFe-layered double hydroxides as a single precursor. *Nano Res.*, 2010, 3, 200-210.
40. K. A. Tarasov, V. P. Isupov, B. B. Bokhonov, Yu. A. Gaponov, B. P. Tolochko, M. R. Sharafutdinov, S. S. Shatskaya. Formation of nanosized metal particles of cobalt, nickel, and copper in the matrix of layered double hydroxide. *J. Mater. Synth. Proc.*, 2000, 8, 1, 21-27.
41. H. Wu, Q. Jiao, Y. Zhao, S. Huang, X. Li, H. Liu, M. Zhou. Synthesis of Zn / Co / Fe-layered double hydroxide nanowires with controllable morphology in a water-in-oil microemulsion. *Mater. Charact.*, 2010, 61, 227-232.
42. M. Shao, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan. Magnetic-field-assisted assembly of CoFe layered double hydroxide ultrathin films with enhanced electrochemical behavior and magnetic anisotropy. *Chem. Commun.*, 2011, 47, 3171-3173.
43. M. S. Gasser. Inorganic layered double hydroxides as ascorbic acid (vitamin C) delivery system – Intercalation and their controlled release properties. *Coll. Surf. B: Biointerfaces*, 2009, 73, 103-109.
44. B. X. Li, J. He, D. G. Evans, X. Duan. Enteric-coated layered double hydroxides as a controlled release drug delivery system. *Int. J. Pharm.*, 2004, 287, 89-95.
45. Л. К. Яхонтова, В. П. Зверева. Основы минералогии гипергенеза: Учебн. пос.. 2000, Владивосток, Дальнаука.
46. T. Iwasaki, K. Shimizu, H. Nakamura, S. Watano. Novel mechanochemical process for facile and rapid synthesis of a Co-Fe layered double hydroxide. *Mater. Lett.*, 2012, 68, 406. doi:10.1016/j.matlet.2011.11.007.
47. A. J. Friedrich, Y. Luo, J. G. Catalano. Trace element cycling through iron oxide minerals during redox-driven dynamic recrystallization. *Geology*, 2011, 39, 11, 1083-1086.
48. Е. Н. Лавриненко. Fe(II)–Fe(III)-слоистые двойные гидроксиды (Green Rust) Часть 1. Химический и электрохимический синтез, роль микроорганизмов в процессах синтеза, структура. *Нанострукт. материаловед.*, 2009, 3, 15-40.
49. Е. Н. Лавриненко. Fe(II)–Fe(III)-слоистые двойные гидроксиды. Часть 2. Формирование в природных условиях, фазовые трансформации и взаимодействие с компонентами окружающей среды. *Нанострукт. материаловед.*, 2009, 4, 16-53.
50. A. V. Radha, P. V. Kamath. Aging of trivalent metal hydroxide/oxide gels in divalent metal salt solutions: Mechanism of formation of layered double hydroxides (LDHs). *Bull. Mater. Sci.*, 2003, 26, 7, 661-666.

51. T. Iwasaki, H. Yoshii, H. Nakamura, S. Watano. Simple and rapid synthesis of Ni–Fe layered double hydroxide by a new mechanochemical method. *Appl. Clay Sci.*, 2012, 58, 120-124.
52. T.-B. Hur, T. X. Phuoc, M. K. Chyu. New approach to the synthesis of layered double hydroxides and associated ultrathin nanosheets in de-ionized water by laser ablation. *J. Appl. Phys.*, 2010, 108, 114312 (1-6).
53. M. Dixit., P. Vishnu Kamath. Electrosynthesis and stabilization of α -cobalt hydroxide in the presence of trivalent cations. *J. Power Sources.*, 1995, 56, 97-100.
54. H. C. B. Hansen, C. B. Koch, R. M. Taylor. Synthesis and characterization of cobalt(II)-Iron(III) hydroxide carbonate, a layered double hydroxide belonging to the pyroaurite group. *J. Solid State Chem.*, 1994, 113, 46-53.
55. W. Feitknecht. Über the bilding von doppelhydroxygen zwisceh zwai- und draiwertigen metallen. *Helv. Chim. Acta.*, 1942, 25, 555-569.
56. J.-C. Petit. Preparation of mixed basic hydroxidesby anodic oxidation of alloys. *C. R. Acad. Sci. (Paris) A*, 1960, 251, 878.
57. R. M. Taylor Influence of chloride on the formation of iron oxides from Fe(II) chloride; I, Effect of $[Cl] / [Fe]$ on the formation of magnetite. *Clays Clay Miner.*, 1984, 32, 3, 167-174.
58. Y. Zhao, F. Li, R. Zhang, D. G. Evans, X. Duan. Preparation of layered double-hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps. *Chem. Mater.*, 2002, 14(10), 4286-4291.
59. S. Britto, P. V. Kamath, N. Ravishankar. Solution decomposition of the layered double hydroxide of Co with Fe: Phase segregation of normal and inverse spinels. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2008, 325, 419-424.
60. M. Herrero, P. Benito, F. M. Labajos, V. Rives. Stabilization of Co^{2+} in layered double hydroxides (LDHs) by microwave-assisted ageing. *J. Solid State Chem.*, 2007, 180, 873-884.
61. B. Zapata, P. Bosch, G. Fetter, M. A. Valenzuela, J. Navarrete, V. H. Lara. Co(II)–Co(III) hydrotalcite-like compounds. *Int. J. Inorg. Mater.*, 2001, 3, 23-29.
62. D. A. Jones, T. P. Lelyveld, S. D. Mavrofidis, S. W. Kingman, N. J. Miles. Microwave heating applications in environmental engineering – Review. *resources, conservation and recycling*, 2002, 34, 2, 75-90.
63. F. M. Labajos, V. Rives, M. A. Ulibarri. Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of Mg–Al hydrotalcite-like materials. *J. Mater. Sci.*, 1992, 27, 6, 1546-1552.
64. T. X. Phuoc, Y. Soong, M. K. Chyu. Synthesis of Ag-deionized water nanofluids using multi-beam laser ablation in liquids. *Opt. Lasers Eng.*, 2007, 45, 12, 1099-1106.
65. E. Manova, B. Kunev, D. Paneva, I. Mitov, L. Petrov. Mechano-synthesis, characterization, and magnetic properties of nanoparticles of cobalt ferrite, $CoFe_2O_4$. *Chem. Mater.*, 2004, 16, 26, 5689-5696.
66. O. M. Lavrynenko, V. I. Kovalchuk, S. V. Ntreba, Z. R. Ulberg. New rotation-corrosion dispergation method for obtaining of iron-oxygen nanoparticles. *Nano Studies*, 2013, 7, 295-322.

67. M. Carbucicchio, R. Ciprian, F. Ospitali, G. Palombarini Morphology and phase composition of corrosion products formed at the zinc-iron interface of a galvanized steel *Corros. Sci.*, 2008, 2605-2613.
68. R. Ma, K. Takada, K. Fukuda, N. Iyi, Y. Bando, T. Sasaki. topochemical synthesis of monometallic (Co²⁺-Co³⁺) layered double hydroxide and its exfoliation into positively charged Co(OH)₂ nanosheets. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 86-89.
69. J. Liang, R. Ma, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki. Topochemical Synthesis, Anion Exchange, and Exfoliation of Co-Ni Layered Double Hydroxides: A Route to Positively Charged Co-Ni Hydroxide Nanosheets with Tunable Composition. *Chem. Mat.*, 2010, 22, 2, 371-378.
70. R. Ma, J. Liang, K. Takada, T. Sasaki. Topochemical synthesis of Co-Fe layered double hydroxides at varied Fe / Co ratios: Unique intercalation of triiodide and its profound effect. *J Am Chem Soc.* 2011,133, 3, 613-620.
71. R. Ma, Z. Liu, K. Takada, N. Iyi, Y. Bando, T. Sasaki. Synthesis and exfoliation of Co²⁺ - Fe³⁺ layered double hydroxides: An innovative topochemical approach. *J Am Chem Soc.*, 2007, 129, 5257-5263.
72. J.-M. R. Génin. Fe(II-III) hydroxysalt green rusts; from corrosion to mineralogy and abiotic to biotic reactions by mössbauer spectroscopy. *Hyper. Interac.*, 2004, 156-157, 471-485.
73. J.-M. R. Génin, R. Aïssa, A. Gehin, M. Abdelmoula, O. Benali, V. Ernstsens, G. Ona-Nguema, Ch. Upadhyay, Ch. Ruby. Fougerite and Fe^{II-III} hydroxycarbonate green rust; ordering, deprotonation and / or cation substitution; structure of hydrotalcite-like compounds and mythic ferrosic hydroxide Fe(OH)_(2+x). *Solid State Sci.*, 2005, 7, 545-572.
74. J.-M. R. Génin, Ch. Ruby Anion and cation distributions in Fe(II-III) hydroxysalt green rusts from XRD and Mössbauer analysis (carbonate, chloride, sulphate ...); the "fougerite" mineral. *Solid State Sci.*, 2004, 6, 705-718.
75. B. Rusch, J.-M. R. Génin, Ch. Ruby, M. Abdelmoula, P. Bonville. Ferrimagnetic properties in FeII-FeIII (oxy)hydroxycarbonate green rusts. *Solid State Sci.*, 2008, 10, 40-49.
76. C. Ruby, R. Aïssa, A. Gehin, J. Cortot, M. Abdelmoula, J.-M. Génin. Green rusts synthesis by coprecipitation of FeII-FeIII ions and mass-balance diagram. *C. R. Geosciences*, 2006, 338, 6-7, 420-432.
77. L. H. Garófalo Chaves, J. E. Curry, D. A. Stone, M. D. Carducci, J. Chorover. Nickel incorporation in Fe(II, III) hydroxysulfate Green Rust: Effect on crystal lattice spacing and oxidation products. *Bras. Ci. Solo.*, 2009, 33, 1115-1123.
78. J. W. Boclair, P. S. Braterman. Layered double hydroxide stability. 1. Relative stabilities of layered double hydroxides and their simple counterparts. *Chem. Mater.*, 1999, 11, 298-302.
79. T. Ishikawa, H. Nakazaki, A. Yasukawa, K. Kandori, M. Seto. Structure and properties of magnetite formed in the presence of nickel (II) ions. *Mater. Res. Bull.*, 1998, 33, 11, 1609-1619.
80. M. del Arco, R. Trujillano, St. Kassabov, V. Rives. Spectroscopic properties of Co-Fe hydrotalcites. *Spectroscopy Lett.*, 1998, 31, 4, 859-869.

81. Ph. Refait, M. Abdelmoula, J.-M. R. Génin. Oxidation of pyroaurite-like Ni–Fe hydroxychlorides studied by Mössbauer spectroscopy at 16 K. *Clay Miner.*, 1998, 33, 665-669.
82. Ph. Refait, H. Drissi, Y. Marie, J. M. R. Génin. The substitution of Fe²⁺ ions by Ni²⁺ ions in green rust one compounds. *Hyper. Interac.*, 1994, 90, 389-394.
83. Ph. Refait, J. M. R. Génin. Mechanisms of oxidation of Ni(II)–Fe(II) hydroxides in chloride-containing aqueous media: role of the pyroaurite-type Ni–Fe hydroxychlorides. *Clay Miner.*, 1997, 32, 597-613.
84. Ph. Refait, J. M. R. Génin. The oxidation of Ni(II)–Fe(II) hydroxides in chloride-containing aqueous media. *Corros. Sci.*, 1993, 34, 2059-2070.
85. Ph. Refait, M. Abdelmoula, L. Simon, J. M. R. Génin. Mechanisms of formation and transformation of Ni–Fe layered double hydroxides in SO₃²⁻ and SO₄²⁻ containing aqueous solutions *J. Phys. Chem. Solids*. 2005, 66, 911-917.
86. Ph. Refait, P. H. Bauer, A. A. Olowe, J. M. R. Génin. The substitution of Fe²⁺ ions by Ni²⁺ ions in the green rust 2 compound studied by Mössbauer effect. *Hyper. Interac.*, 1990, 57, 2061-2066.
87. L. Simon, J.-M. R. Génin, Ph. Refait. Standard free enthalpy of formation of Fe(II)–Fe(III) Hydroxysulphite Green Rust One and its Oxidation into Hydroxysulphate Green Rust Two. *Corr. Sci.*, 1997, 39, 9, 1673-1685.
88. N. Parmar, Y. A. Gorby, T. J. Beveridge, F. G. Ferris. Formation of Green Rust and immobilization of nickel in response to bacterial reduction of hydrous ferric oxide. *Geomicrobiology J.*, 2001, 18, 375-385.
89. I. A. M. Ahmed, S. Shaw, L. G. Benning. Formation of hydroxysulphate and hydroxycarbonate green rusts in the presence of zinc using time-resolved *in situ* small and wide angle X-ray scattering. *Mineral. Mag.*, 2008, 72, 1, 159-162.
90. T. Baird, K. C. Campbell, P. J. Holliman, R. Hoyle, G. Noble, D. Stirling, B. P. Williams. Mixed cobalt–iron oxide absorbents for low-temperature gas desulfurization. *Mater. Chem.*, 2003, 13, 2341-2347.
91. W. Meng, F. Li, D. G. Evans, X. Duan. Preparation and intercalation chemistry of magnesium–iron(III) layered double hydroxides containing exchangeable interlayer chloride and nitrate ions. *Mater. Res. Bull.*, 2004, 39, 1185-1193.
92. M. del Arco, R. Trujillano, V. J. Rives. Cobalt–iron hydroxycarbonates and their evolution to mixed oxides with spinel structure. *J. Mater. Chem.*, 1998, 8, 761-767.
93. J. Bauer, D. H. Buss, H. J. Harms, O. Glemser. The electrochemical behavior of positive cobalt/aluminum and cobalt / iron hydroxide electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137, 1, 173-178.
94. Z. G. Cui, F. S. Yin. *Microemulsion Technology and Application*. 1999, Beijing, Chin. Light Ind. – Press of China.
95. J. Das, B. Sairam Patra, N. Baliarsingh, K. M. Parida. Calcined Mg–Fe–CO₃ LDH as an adsorbent for the removal of selenite. *J. Coll. Interf. Sci.*, 2007, 316, 2, 216-223.
96. S. Xu, Y. Yang, T. Xu, Y. Kuang, M. Dong, F. Zhang, F. Besenbacher, D. G. Evans. Engineered morphologies of layered double hydroxide nanoarchitected shell microspheres and their calcined products. *Chem. Eng. Sci.*, 2011, 66, 2157-2163.
97. L. Li, R. Ma, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki. Hollow nanoshell of layered double hydroxide. *Chem. Commun.*, 2006, 29, 3125-3127.

98. P. Gunawan, R. Xu. Synthesis of unusual coral-like layered double hydroxide microspheres in a nonaqueous polar solvent / surfactant system. *J. Mater Chem.*, 2008, 18, 2112-2120.
99. B. Li, J. He. Multiple effects of dodecanesulfonate in the crystal growth control and morphosynthesis of layered double hydroxides. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 29, 10909-10917.
100. P. Gunawan, R. Xu. Direct assembly of anisotropic layered double hydroxide (LDH) nanocrystals on spherical template for fabrication of drug-LDH hollow nanospheres. *Chem. Mater.*, 2009, 21, 781-783.
101. L. Li, Y. Feng, Y. Li, W. Zhao, J. Shi. Fe₃O₄ core / layered double hydroxide shell nanocomposite: Versatile magnetic matrix for anionic functional materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 5888-5892.
102. R. Mukhopadhyay, O. Al-Hanbali, S. Pillai, A. G. Hemmersam, R. L. Meyer, A.C. Hunter, K. J. Rutt, F. Besenbacher, S. M. Moghimi, P. Kingshott. Ordering of binary polymeric nanoparticles on hydrophobic surfaces assembled from low volume fraction dispersions. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 44, 13390-13391.
103. W. Wei, Z. Yang. Template synthesis of hierarchically structured composites. *Adv. Mater.*, 2008, 20, 2965-2969.
104. M. Bellotto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaïm. Hydrotalcite decomposition mechanism: A clue to the structure and reactivity of spinel-like mixed oxides. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 20, 8535-8542.
105. W. T. Reichle, S. Y. Kang, D. S. Everhardt. The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral. *J. Catal.*, 1986, 101, 2, 352-359.
106. A. C. C. Tseung, J. R. Goldstein. The preparation and characterization of ultrafine cobalt-iron oxides. *J. Mater. Sci.*, 1972, 7, 1383-1390.
107. J. Qiu, G. Villemure. Anionic clay modified electrodes: electrochemical activity of nickel(II) sites in layered double hydroxide films. *J Electroanal. Chem.*, 1995, 395, 1-2, 159-166.
108. O. M. Lavrynenko, O. Yu. Pavlenko, Yu. S. Shchukin. Characteristic of the nanoparticles formed on the carbon steel surface contacting with 3d-metal water salt solutions in the open-air system. *Nanoscale Res. Let.*, 2016, 11, 67-76.
109. J. J. Liu, F. Li, D. G. Evans, X. Duan. Stoichiometric synthesis of a pure ferrite from a tailored layered double hydroxide (hydrotalcite-like) precursor. *Chem. Commun.*, 2003, 4, 542-543.
110. О. Ю. Павленко, Е. Н. Лавриненко, Ю. С. Щукин. Формирование наноразмерных частиц гематита при прокаливании продуктов ротационно-коррозионного диспергирования. *Internat. Sci. J.*, 2016, 1, 1, 114-116.
111. Y. Qi, Y. Yang, X. Zhao, X. Liu, P. Wu, F. Zhang, S. Xu. Controllable magnetic properties of cobalt ferrite particles derived from layered double hydroxide precursors. *Particuology*, 2010, 8, 207-211.
112. E. L. Uzunova, D. Klissurski, I. Mitov, P. Stefanov. Cobalt-iron hydroxide carbonate as a precursor for the synthesis of high-dispersity spinel mixed oxides. *Chem. Mater.*, 1993, 5, 576-582.

113. E. L. Uzunova, J. G. Mitov, D. G. Klissurski. Synthesis of nano-dimensional iron–cobalt mixed oxides from layered-type carbonate hydroxide Precursors. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1997, 70, 8, 1985-1993.
114. X. Zhang, D. Wang, S. Zhang, Y. Ma, W. Yang, Y. Wang, S. Awaji, K. Watanabe. Effect of high magnetic field annealing on the microstructure and magnetic properties of Co–Fe layered double hydroxide. *Magn Mater.*, 2010, 322, 3023-3027.
115. A. Navrotsky, O. J. Kleppa. The thermodynamics of cation distributions in simple spinel. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1967, 29, 2701-2714.
116. H. Murase, H. Yasuda, A. Nakahira. Effect of high magnetic field on ferrite materials obtained by calcination of layered double hydroxide. *Mater. Trans.*, 2007, 48, 11, 2877-2882.
117. I.-H. Jung, S. A. Decterov, A. D. Pelton, H.-M. Kim, Y.-B. Kang. Thermodynamic evaluation and modeling of the Fe–Co–O system. *Acta Materialia*, 2004, 52, 507-519.
118. Ред Т. Такэси. Ферриты. 1964, Москва, Металлургия.
119. F. Li, J. J. Liu, D. G. Evans, X. Duan. Stoichiometric synthesis of pure MFe_2O_4 ($M = Mg, Co, \text{ and } Ni$) spinel ferrites from tailored layered double hydroxide (hydrotalcite-like) precursors. *Chem. Mater.*, 2004, 16, 8, 1597-1602.
120. A. Nakahira, H. Murase, H. Yasuda. Effect of application of a high magnetic field on the microstructure of Fe substituted layered double hydroxide clay for a magnetic application. *J. Appl. Phys.*, 2007, 101, 9, 09N516 (1-3).
121. H. S. Panda, R. Srivastava, D. Bahadur. Intercalation of Hexacyanoferrate(III) ions in layered double hydroxides: A novel precursor to form ferri- / antiferromagnetic exchange coupled oxides and monodisperse nanograin spinel ferrites. *J. Phys. Chem.*, 2009, 113, 9560-9567.
122. K. V. P. M. Shafi, A. Gedanken, R. Prozorov, J. Balogh. Sonochemical preparation and size-dependent properties of nanostructured $CoFe_2O_4$ particles. *Chem. Mater.*, 1998, 10, 3445-3450.
123. D. K. Lee, Y. H. Kim, Y. S. Kang, P. Stroeve. Preparation of a vast $CoFe_2O_4$ magnetic monolayer by Langmuir blodgett technique. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 14939-14944.
124. S. Ammar, A. Helfen, N. Jouini, F. Fiévet, I. Rosenman, F. Villain, Ph. Molinié, M. Danot. Magnetic properties of ultrafine cobalt ferrite particles synthesized by hydrolysis in a polyol medium. *J. Mater. Chem.*, 2001, 11, 186-192.
125. K. Maaz, W. Khalid, A. Mumtaz, S. K. Hasanain, J. Liu, J. L. Duan. Magnetic characterization of $Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ ($0 < x < 1$) nanoparticles prepared by co-precipitation route. *Physica E*, 2009, 41, 593-599.

ON A PROBLEM OF FIELD THEORY

R. Gogsadze, V. Gogichaishvili

Department of Engineering Physics
 Georgian Technical University
 Tbilisi, Georgia
 v.gogichaishvili@gtu.ge

Accepted April 30, 2017

Abstract

The boundary problems are formulated with respect to the potentials of a united gravitational-electromagnetic (GEH) field. The solution to the set of differential equations for the case of the GEH field of central symmetry was found. On its basis, there were studied particular problems from the physics of the Sun, nuclear physics, and elementary-particle physics. The calculated values are in good agreement with the experimental results.

On the basis of generalization of modern differential computation, a new type of tensor analysis and basic principles of relative geometry, representing generalization of the classical tensor analysis and Riemannian geometry, have been developed. The generalized geometry is covariant to the transformations of a wider class than the ones occurring in Riemannian geometry. By using the condition of definite calibration, a subclass of transformations, which forms a group, was distinguished. This group comprises four-vector φ_i ($i = 0,1,2,3$), which in future will fulfill the role of a four-dimensional potential of the electromagnetic field.

There was formed a generalized curve tensor by using of which (analogously to the case of a gravitation field) there was constructed a function of the activity of the united gravitational-electromagnetic (GEH) field in relation to the g_{in} and φ_i functions of the metric tensor.

By using the variation principle, a united system of differential equations relative to the potentials of the GEH field was set up. This system of equations does not represent the generalization of the systems of Einstein and Maxwell equations [1].

For the gravitation field, the Einstein equations (after corresponding generalization) are applied to calculation of the components of the energy-momentum tensor of matter in accord with the g_{in} and φ_i potentials of the GEH field, which are the solutions of the relative system. The analogous circumstance takes place in relation to the four-dimensional vector of current density.

The statistic GEH field of central symmetry was studied. The potential has such a form:

$$(g_{in}) = \begin{pmatrix} e^v & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -e^v & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -r^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -r^2 \sin^2 \zeta \end{pmatrix}, \quad \varphi_0 = e^{\frac{2nf}{\beta}}, \varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = 0, \quad (1)$$

where $v(r), \lambda(r)$ and $f(r)$ are the sought functions; α and β are the constant parameters included in the theory. Parameters v, λ and f satisfy the following system of equations:

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda}{dr} - \frac{1}{r} + \frac{e^\lambda}{r} - \frac{r}{4} \left(\frac{df}{dr} \right)^2 &= 0, \\ \frac{dv}{dr} + \frac{1}{r} - \frac{e^\lambda}{r} - \frac{r}{4} \left(\frac{df}{dr} \right)^2 &= 0, \\ \frac{d}{dr} \left(r^2 e^{\frac{v-\lambda}{2}} \frac{df}{dr} \right) &= 0. \end{aligned} \quad (2)$$

The solution of this system relative to a, b and φ_0 has the following form:

$$\begin{aligned} \zeta = \frac{r}{r_e} &= \left(p - \sqrt{\frac{1-n}{1+n}} \right)^{\frac{1-n}{2}} \left(p + \sqrt{\frac{1+n}{1-n}} \right)^{\frac{1+n}{2}}, \quad a = e^v = \tilde{c} \left(\frac{p - \sqrt{\frac{1-n}{1+n}}}{p + \sqrt{\frac{1+n}{1-n}}} \right)^n, \\ b = e^\lambda &= \frac{1}{p^2} \left(p - \sqrt{\frac{1-n}{1+n}} \right) \left(p + \sqrt{\frac{1+n}{1-n}} \right), \quad \varphi_0 = e^{\frac{2\eta f}{\beta}} = \varphi_0^\circ \left(\frac{p - \sqrt{\frac{1-n}{1+n}}}{p + \sqrt{\frac{1+n}{1-n}}} \right)^{\frac{2\eta f \sqrt{1-n^2}}{\beta}}, \end{aligned} \quad (3)$$

where p is a variable, parameter (it changes in interval $\sqrt{\frac{1-n}{1+n}} \leq p < \infty$); $\tilde{c} > 0, -\infty < \varphi_0^\circ < +\infty, r_0$ and $0 \leq n < 1$ are the arbitrary constants of integrity.

The behavior of the a, b and φ_0 parameters in the vicinity of point $r = 0$ was studied. In particular, from the first equation of (3) it is clear that

$$p \rightarrow \sqrt{\frac{1-n}{1+n}}, \quad \zeta \rightarrow 0 \quad (r \rightarrow 0) \quad (4)$$

and

$$p = O\left(\frac{2}{1-n}\right). \quad (5)$$

From the second equation of (3) it follows that

$$a(\zeta) = O\left(\zeta^{\frac{2n}{1-n}}\right), \quad a(\zeta) \rightarrow 0, \quad \text{when } \zeta \rightarrow 0 \quad (r \rightarrow 0). \quad (6)$$

Quite similarly

$$b(\zeta) = O\left(\zeta^{\frac{2}{1-n}}\right), \quad \varphi_0 = O\left(\zeta^{\frac{4\eta}{\beta} \sqrt{\frac{1-n}{1+n}}}\right), \quad \text{when } \zeta \rightarrow 0 \quad \left(\frac{\eta}{\beta} \geq 0\right). \quad (7)$$

Thus, the GEH field of central symmetry meets main Einstein requirement; in central point $r = 0$, it is free of singularity.

The asymptotic behavior of the central-symmetry GEH field potentials was studied at the points at a distance from the center when $r \rightarrow \infty$. From (3) it is clear that

$$\zeta = p, \quad a = \tilde{c} \left(1 - \frac{2n}{\sqrt{1-n^2}} \frac{1}{\zeta} \right), \quad \text{when } \zeta \rightarrow \infty \quad (p \rightarrow \infty).$$

From this, it follows that $\tilde{c} = 1$, when x^0 has the dimension of length and $\tilde{c} = c^2$, when x^0 has the time dimension. If we compare this value of a with Schwarzschild's solution [1], we will get:

$$2rg = \frac{2MG}{c^2} = \frac{2nr_e}{\sqrt{1-n^2}}, \quad (9)$$

where C is the velocity of light; G is the gravitational constant; M is the total mass of the GEH field; rg is the gravitational radius.

Similarly,

$$b = 1 + \frac{2n}{\sqrt{1-n^2}} \frac{1}{\zeta}, \quad \text{when } \zeta \rightarrow \infty \quad (10)$$

from which

$$b = \frac{1}{1 - \frac{2MG}{c^2} \frac{1}{r}}, \quad \text{when } r \rightarrow \infty. \quad (11)$$

This expression coincides with Schwartzschild's solution [1]. Besides

$$\varphi_0 = \varphi_0^0 \left(1 - \frac{4\eta}{\beta} \frac{1}{\zeta}\right), \quad \text{when } \zeta \rightarrow \infty. \quad (12)$$

By precision of the constant term, this expression coincides with the potential of point charge Q if

$$Q = -\frac{4\varphi_0^0 \eta r_e}{\beta}. \quad (13)$$

From (12) it is clear that, in comparison to the classical value of the point charge potential, in the case considered, the potential has a finite value in infinity. If we compare the values of a and φ_0 , we can easily see that C^2 plays the same role for the gravitation field as φ_0^0 does for the electric field. In the given area of the space, C^2 and φ_0^0 depend on the processes proceeding in this area.

The energy-momentum tensor was studied for the central-symmetry GEH field, in particular:

$$T^0_0 = \frac{\alpha \varphi_0^2}{2\pi r_e^2} \left(\frac{2\eta}{\beta}\right)^2 \frac{\left(p - \sqrt{\frac{1-n}{1+n}}\right)^{\frac{4\eta}{\beta}\sqrt{1-n^2}-2}}{\left(p + \sqrt{\frac{1+n}{1-n}}\right)^{\frac{4\eta}{\beta}\sqrt{1-n^2}+2}}, \quad (14)$$

where α is the universal constant.

The four-dimensional vector of current density was calculated, in particular,

$$\rho = \frac{1}{c} I_0 = \frac{\varphi_0^0 \left(\frac{2\eta}{\beta}\sqrt{1-n^2}-n\right)}{\pi r_e^2 \sqrt{1-n^2}} \left(\frac{2\eta}{\beta}\right) \frac{\left(p - \sqrt{\frac{1-n}{1+n}}\right)^{\frac{2\eta}{\beta}\sqrt{1-n^2}-2}}{\left(p + \sqrt{\frac{1+n}{1-n}}\right)^{\frac{2\eta}{\beta}\sqrt{1-n^2}+2}}. \quad (15)$$

From this expression it is clear that

$$T^0_0 = O(r^4), \rho = O(r^{-4}), \quad \text{when } r \rightarrow \infty. \quad (16)$$

By integration of (14) and (15) on the whole three-dimensional space, there is determined complete energy E of the GEH field and electrical charge Q in particular,

$$E = \frac{\alpha r_e \varphi_0 \sqrt{1-n^2}}{\beta \sqrt{1-n^2}-n} \left(\frac{2\eta}{\beta}\right)^2. \quad (17)$$

The value of total electric charge Q coincides with the value determined by Eqn. (13).

By using Eqns. (9) – (17), three particular problems from astrophysics, nuclear physics and elementary-particle physics were studied.

The Sun was considered as the GEH field of central symmetry for which $n = 9.8 \cdot 10^{-2}$, $r_e = 6.5 \cdot 10^5 \text{ cm}$, $\varphi_0^0 = -6.3 \cdot 10^{22} \text{ CGSE}(\varphi)$. The following parameters were calculated: the laws of distribution of the mass and electric charge in the depth of the Sun, the total mass of the Sun and the electric charge, the diameter of the Sun, the gravitational constant, etc. The calculated values of the parameters coincide with the empiric values with high precision [2].

Atomic core $^{197}_{79}\text{Au}$ was represented as a central-symmetry GEH field for which $n = 2.4 \cdot 10^{-2}$, $r_e = 2.4 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$, $\varphi_0^0 = -39440 \text{ CGSE}(\varphi)$.

The following parameters were calculated: the laws of distribution of the mass and charge in the atomic core, the total mass of the atomic core and the electric charge, the diameter of atomic core, etc. The gravitational constant is equal to $G = 10^{28} \text{ cm}^3 / \text{g s}$. It differs from the value of the relative constant of the Sun. The value of the force acting on the nucleon in the core was also calculated according to the distance from the center. The configuration of

the potential hole was constructed. The calculated values of the parameters coincide with the empiric data with high precision.

The proton was represented as a field of axial symmetry, which approaches (is close to) the GEH field of central symmetry by the following parameters: $n = 0.19$, $r_e = 10^{-14}$ cm, $\varphi_0^0 = -15955$ CGSE(φ). Along with the above mentioned parameters, the gyromagnetic proportion of the proton was calculated. It equals to $2.73 e/mc$.

References

1. A. Einstein. The Meaning of Relativity. 1953, New Jersey, Princeton Univ. Press.
2. A. W. Allen. Astrophysical Quantities. 1973, London, Univ. London, The Athlone Press.

MAGNETIC NANOCOMPOSITE MINERAL SORBENTS FOR SURFACTANTS REMOVAL FROM WASTEWATER

O. Makarchuk, T. Dontsova

Chemical Technology Department
National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky KPI"
Kyiv, Ukraine
xtfhn9207@ukr.net
dontsova@xtf.kpi.ua

Accepted November 29, 2016

Abstract

An effective magnetic composite sorbents with a content of magnetite from 2 to 10 % wt. based on cheap mineral raw (saponite, palygorskite and saponite clay) were created. The average crystallite sizes of Fe_3O_4 in magnetic composite were 2 – 10 nm. In the synthesis of magnetic modifier by the Elmore method the nanoscale single-domain particles of magnetic material were received. Obtained composite sorbents showed in 2 – 8 times higher efficiency of adsorption removal of anionic surface-active substances compared to clay minerals and magnetite. Thus, a synergistic effect was invented. Spent magnetic nanocomposites were effectively removed from the aqueous solution by magnetic separation.

1. Introduction

World production of surface-active agents (surfactants, SAs) is growing, where in the proportion of anionic substances in total production increases [1]. SAs are widely used in industry, agriculture, medicine and everyday life. The major consumption are as of surfactants is the production of cleaning products and substances for the processing of fabrics, leather and varnish product sproduction [2]. Also, SAs are used in many industrial processes of chemical, petrochemical, pharmaceutical, paper, and food industries. Some surface-active substances are actively applied in agriculture as a part of insecticides and fungicides [3].

SAs pollute mainly waterbodies. Each year, chemical plants emit into the water more than 100,000 tons of surface-active substances of different nature.

Most surfactants have a very wide range of negative effects on both humans and aquatic ecosystems and on water quality. First of all, stability of SAs to the biological oxidation is the cause of their accumulation in water bodies [4]. One of the distinguishing features of the surfactants impact on the environment is that they can enhance the effects of other pollutants. Both the surfactants and their decomposition products are toxic and can accumulate in the body and cause irreversible pathological changes. Therefore, the need for disposal of surface-active substances from wastewater is obvious [1].

Traditionally wastewater treatment is carried out by combination of flotation and coagulation, but it has a significant drawback: stable foam is formed in the purification process.

The destabilization of foam requires the use of reagents, the cost of which calls into question the economic viability of this technology [1].

Removal of surfactant from water by adsorption is a promising method and it is implemented in an industrial environment by adsorption on activated carbon. The main disadvantage of adsorption treatment is the high cost of sorbent. The additional economic burden was created by complexity of filtration and regeneration of spent highly dispersed activated carbon [1].

A large number of studies aims to find effective, comprehensive and low-cost sorbents. Recently, sorption materials of natural origin, such as clays acquired great popularity. Adsorption of three surfactants of different nature such as Triton X-100 (nonionic), sodiumdodecylsulfonate (anionic) and octadecyltrimethyl ammoniumbromide (cationic) onto four layered (montmorillonite, illite, muscovite and kaolinite) and two non-layered (sepiolite and palygorskite) clay minerals was considered in [5]. It was found that adsorption of non-ionic and cationic surfactant was higher for montmorillonite and illite, and removal of sodium dodecyl sulfonate was more effective when using kaolinite, palygorskite and sepiolite. For disposal of wastewater contaminated by surfactants the use of layered and not layered clay minerals mixture is recommended.

However, industrial implementation of clay sorbents is limited since sorption activity of clay materials stems from their high dispersion that creates great difficulties in waste sorbent particles removal from the water environment after reaching of sorption equilibrium [1].

Presently, in water purification the idea of combination of adsorption and magnetic separation processes is quite promising [6, 7]. Magnetic separation is an effective method of separation in a magnetic field [8], which is based on the use of nanosized Fe_3O_4 as immobilized reagent for increasing of efficiency of spent sorbent removal [9].

In this work, creating of nanocomposite magnetic mineral sorbents was carried by nanomagnetite modifications of natural saponite, palygorskite and spondyle clays. Sorption efficiency, structural characteristics, magnetic properties and magnetic separation process of synthesized samples were investigated.

2. Experimental part

Clay minerals, saponite, palygorskite and saponite clay (Ukraine) were selected for the creation of the magnetic composites (MC). Synthesis of MC was conducted by impregnation method based on the process of physical adsorption of magnetic particles in the pores and on the surface of clay [10]. Magnetite in the form of magnetic fluid is produced by chemical deposition from solution of iron salts by alkali according to the Elmore method [11]. Thereby, magnetic composites based on magnetite in an amount of 2 – 10 % wt. and saponite (MCSp-2, MCSp-4, MCSp-7, and MCSp-10), palygorskite (MCP-2, MCP-4, MCP-7, and MCP-10), spondyle (MCSd-2, MCSd-4, MCSd-7, and MCS-10) clay were synthesized.

Powder X-ray diffraction (XRD) patterns of natural clays, magnetite and composites on their base were received using diffractometer Rigaku Ultima IV, equipped with $\text{CuK}\alpha$ radiation (40 kV, 30 mA). Crystallographic Open Database (COD) was applied for phase composition definition of sorbents. The crystallite sizes and the unit cell parameters of magnetite and magnetite in magnetic composites were calculated by software package PDXL.

The characteristic of sorption properties (specific surface area) of clay minerals and MC samples were defined by adsorption of benzene vapor [12]. Sorption efficiency of sorbent samples were investigated by constructing of adsorption isotherms curves of anionic surfactants such as sodium dodecyl benzenesulfonate (SDBS) and sodium lauryl sulfate (SLS).

Magnetic properties of magnetite and magnetic composites (specific magnetization σ_s ($A \cdot m^2 / kg$)) were determined by ballistic magnetometer of Steinberg.

The efficiency of magnetic separation process in an aqueous medium was investigated in magnetic filter equipped with permanent magnets with an intensity of external magnetic field 66 mT. It was determined by the residual concentration of suspended sorbent particles in aqueous medium through 5, 30 and 60 min of magnetic separation by turbidimetry method.

3. Results

XRD pattern of Fe_3O_4 sample is presented in **Figure 1**, which presents a strong peak at $2\text{-theta} = 30.72, 35.38, 43.72, 53.64, 57.24, \text{ and } 62.86^\circ$, what corresponds to pure magnetite (standard card 01-071-6336).

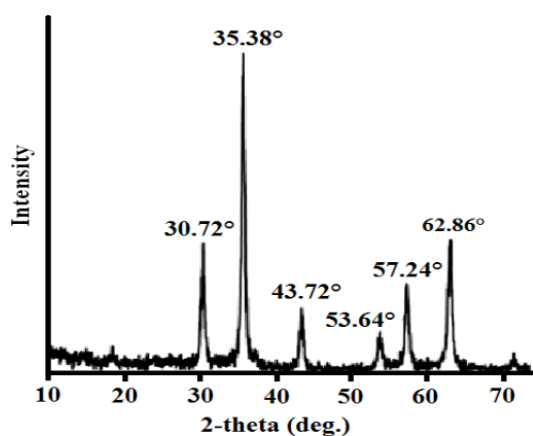


Figure 1. XRD patterns of magnetite Fe_3O_4 .

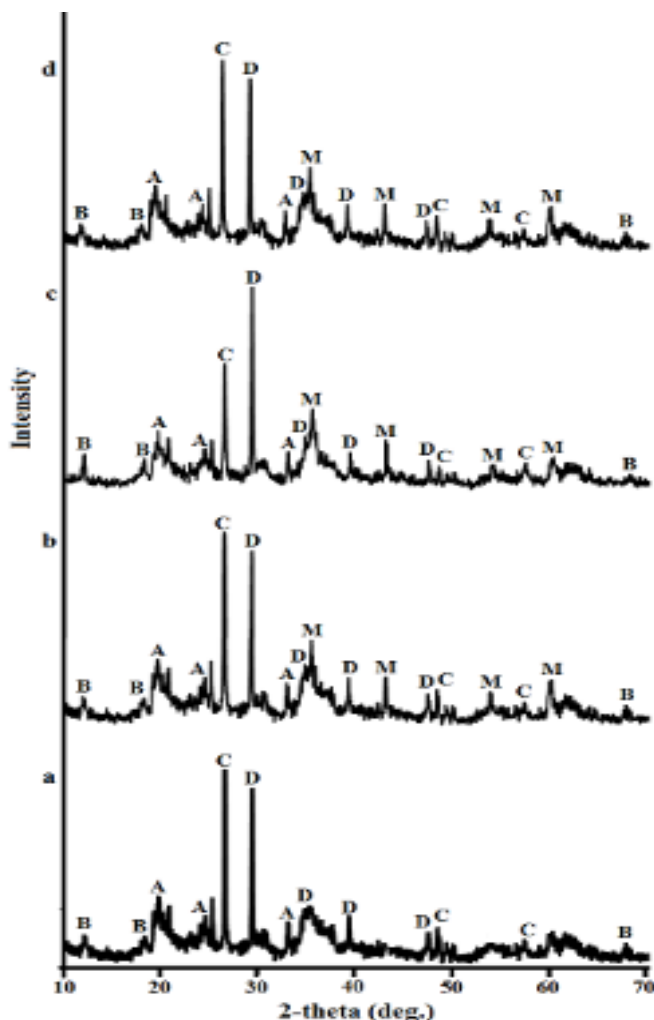


Figure 2. XRD patterns of saponite (a), MCSp-4 (b), MCSp-7 (c) and MCSp-10 (d): A – saponite $NaMg_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2 \cdot 4H_2O$; B – montmorillonite $NaMgAlSi_2O_7(OH) \cdot H_2O$; C – quartz SiO_2 ; D – calcite $CaCO_3$; and M – magnetite Fe_3O_4 .

Comparative analysis of composite sorbents containing magnetite in amount 4 % wt. (MCSp-4, MCP-4, and MCSd-4) 7 % wt. (MCSp-7, MCP-7, and MCSd-7) and 10 % wt. (MCSp-10, MCP-10 and MCSd-10) and native clays is presented in **Figures 2, 3, and 4**, respectively. Diffraction pattern of samples MCSp-2, MCP-2, and MCSd-2 are not considered, since the content of magnetite was 2 %, so its peak intensity was not significant.

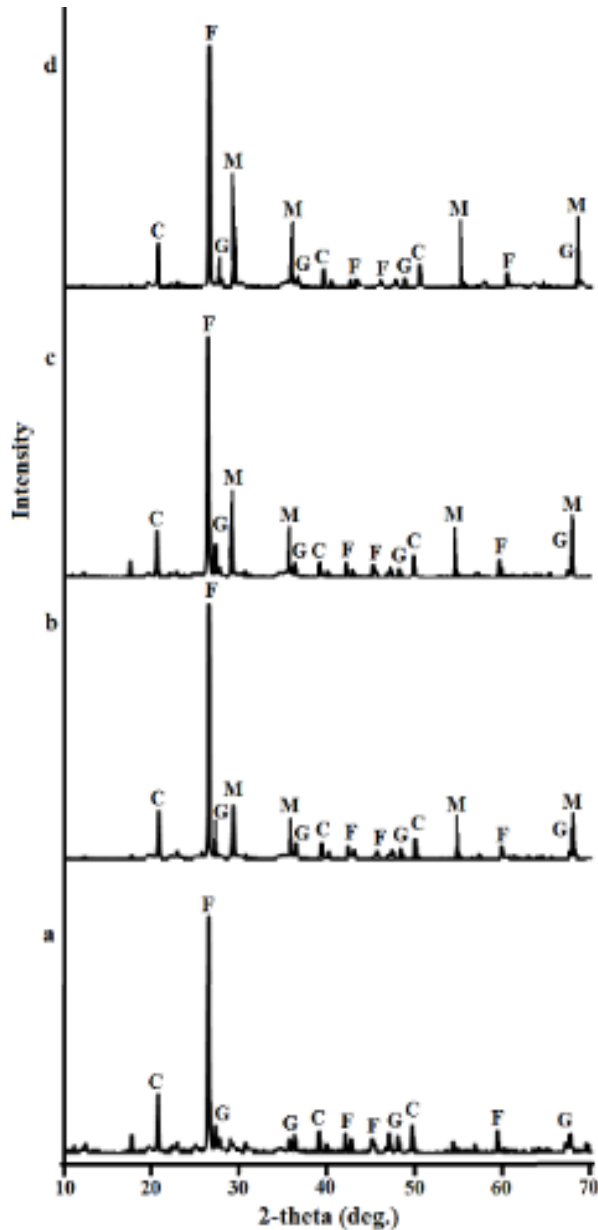


Figure 3. XRD patterns of spondyle clay (a), MCSd-4 (b), MCS-7 (c) and MCSd-10 (d):
 F – augite $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$;
 G – pigeonite $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$;
 C – quartz SiO_2 ; M – magnetite Fe_3O_4 .

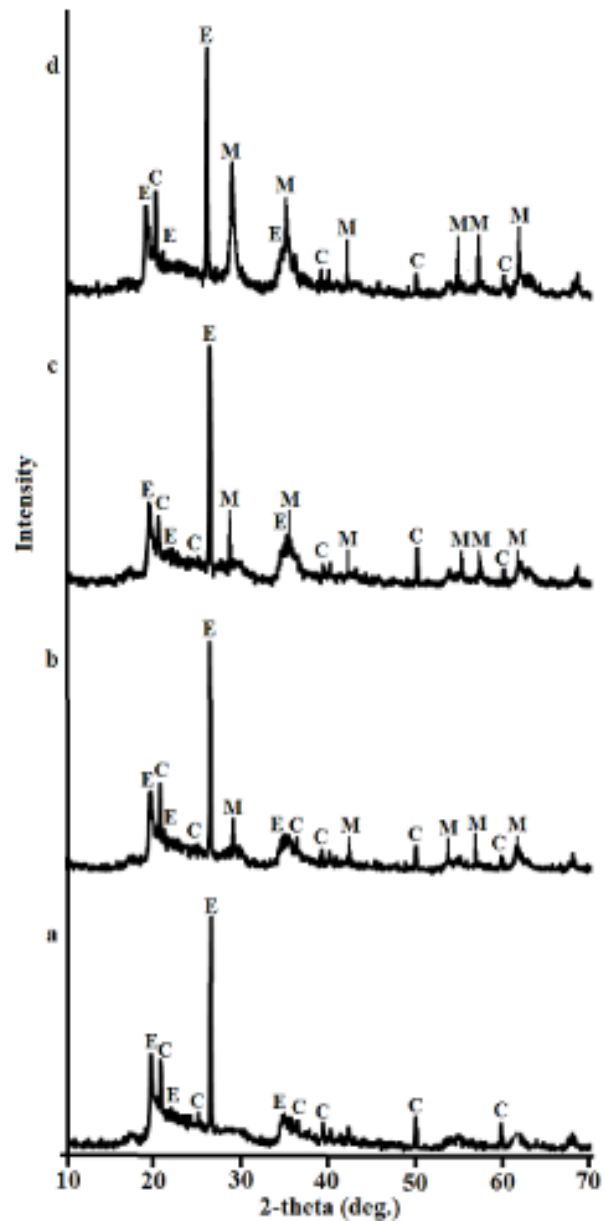


Figure 4. XRD patterns of palygorskite (a), MCP-4 (b), MCP-7 (c) and MCP-10 (d): E – palygorskite $(\text{Mg}_{0.669}, \text{Al}_{0.331})_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$;
 C – quartz SiO_2 ; M – magnetite Fe_3O_4 .

The crystallite sizes and the unit cell parameters of magnetite and magnetite in magnetic composites were calculated and are reported in **Table 1**.

Table 1. X-ray analysis of magnetic sorbents.

Sample	Average size of Fe ₃ O ₄ crystallites, nm	Cell parameters, nm		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
MCSp-4	6.2	0.833	0.833	0.833
MCSp-7	9.6	0.833	0.833	0.833
MCSp-10	7.4	0.838	0.838	0.838
MCP-4	5.0	0.848	0.848	0.848
MCP-7	2.5	0.844	0.844	0.844
MCP-10	5.8	0.837	0.837	0.837
MCSd-4	4.9	0.856	0.856	0.856
MCSd-7	9.2	0.831	0.831	0.831
MCSd-10	10.3	0.836	0.836	0.836
Fe ₃ O ₄	17.9	0.835	0.835	0.835

Table 2 provides information about the impact of a magnetic modifier on adsorption characteristics of clay minerals.

Table 2. Values of the specific surface area of saponite, palygorskite, spondyle clay and magnetic sorbents on their base.

Sorbent sample	Saponite	MCSp-2	MCSP-4	MCSp-7	MCSp-10
S, m² · g⁻¹	267.7	419.1	578.5	621.2	441.37
Sorbent sample	Palygorskite	MCP-2	MCP-4	MCP-7	MCP-10
S, m² · g⁻¹	292.1	375.4	450.5	517.9	420.6
Sorbent sample	Spondyle clay	MCSd-2	MCSd-4	MCSd-7	MCSd-10
S, m² · g⁻¹	197.9	222.7	323.1	267.5	217.2

Table 3. Magnetic characteristics of sorbent samples.

Sample	$\sigma_{S(10)}$, A · m ² / kg
Saponite	0.0
MCSp-2	2,2
MCSP-4	3.0
MCSp-7	4.5
MCSp-10	6.5
Palygorskite	0.0
MCP-2	2,3
MCP-4	3.0
MC-7	3.9
MCP-10	7.3
Spondyle clay	0.0
MCSd-2	1,5
MCSd-4	2.0
MCSd-7	6.3
MCSd-10	8.3
Fe ₃ O ₄	90.0

Results of magnetic properties study of magnetic nanocomposite mineral sorbents and nanosized magnetite are summarized in **Table 3**.

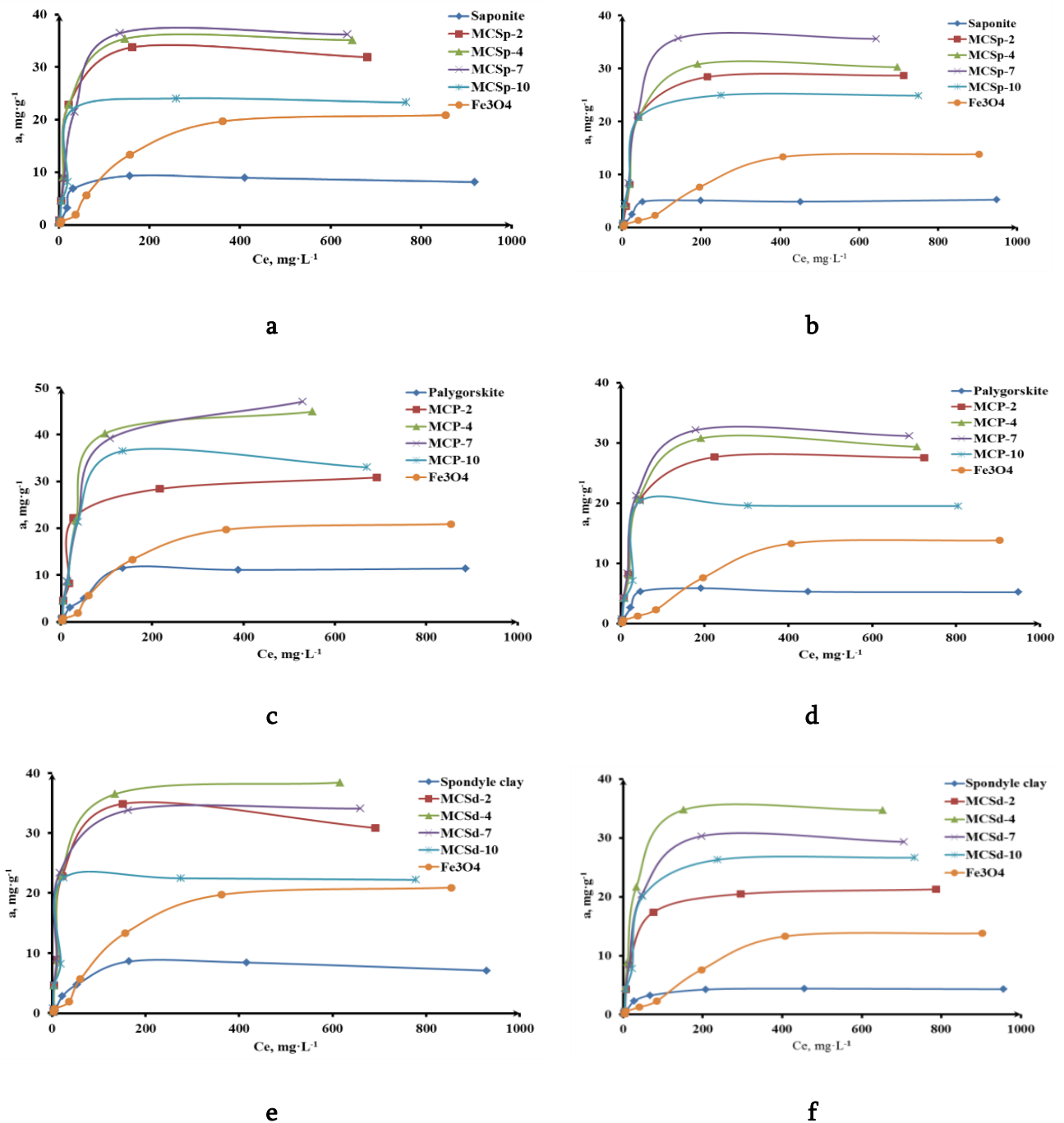


Figure 5. Adsorption isotherm of SDBS (a, c, e) and SLS (b, d, f) on sorbents samples.

Comparative analysis of sorption properties of MC, native saponite, palygorskite, spondyle clay and magnetite was carried by constructing of adsorption isotherms of anionic surfactants SDBS and SLS, which are demonstrated in **Figure 5**.

The kinetics of separation of clay minerals and magnetic composites based on them are listed in **Table 4**.

Table 4. Characteristics of the magnetic separation process of saponite, palygorskite, spondyle clay and nanocomposites MCSp, MCP, and MCSd.

Sample	C, mg / dm ³		
	5 min	30 min	60 min
Saponite	558.8	387.7	327.1
MCSp-2	224.9	86.6	49.3
MCSp-4	121.6	17.7	14.3
MCSp-7	32.7	1.0	< 0.5
MCSp-10	16.6	< 0.5	< 0.5
Palygorskite	662.7	418.2	351.6
MCP-2	209.3	138.2	71.6
MCP-4	186.6	69.3	21.6
MCP-7	26.6	< 0.5	< 0.5
MCP-10	24.3	< 0.5	< 0.5
Spondyle clay	713.8	526.0	464.9
MCSd-2	294.3	133.2	71.0
MCSd-4	126.6	37.1	23.8
MCSd-7	14.9	5.4	< 0,5
MCSd-10	9.9	< 0.5	< 0.5

4. Discussion

The XRD pattern of saponite (**Figure 2a**) shows a broad peaks corresponding to the saponite (in accordance with standard card 00-013-0305), montmorillonite (according to standard card 00-002-0014), quartz (under standard card 00-001-0649), calcite (by standard card 00-002-0623). For MCSp-4 (**Figure 2b**), MCSp-7 (**Figure 2c**), and MCSp-10 (**Figure 2d**) the position of all diffraction peaks of magnetite was well matched with data for Fe₃O₄ standard card.

In diffraction pattern of palygorskite (**Figure 3a**) the crystalline phases of the palygorskite (according to standard card 01-082-1872) and quartz (by standard card 00-001-0649) were observed. XRD patterns in **Figures 3b, 3c, and 3d** confirmed the availability of magnetite in the presence of native clay phases in the composition of sorbents MCP-4, MCP-7, and MCP-10, respectively.

According to the X-ray diffraction analysis shown in **Figure 4**, a spondyle clay consists of two minerals such as augite (pursuant to standard card 01-088-0831) and pigeonite (according to standard card 01-087-0693). The crystal plane diffraction peaks of composite sorbent MCSd-4 (**Figure 4b**), MCSd-7 (**Figure 4c**), and MCS-10 (**Figure 4d**) detected the presence of inherent phases of native saponite clay and indicated peaks that corresponded to Fe₃O₄.

From results of XRD, the formation process of magnetic composites did not result in the phase change of Fe₃O₄. As stated in **Table 1** magnetite in composite sorbents were obtained in the nano range. The average crystallite size of Fe₃O₄ nano particles were 2 – 10 nm.

The **Table 2** presents the values of the specific surface area of native clay minerals and magnetic composites on their base determined by the method of adsorption of benzene vapor. It

was established that with the introduction of magnetite in an amount of 4 – 7 % wt. the specific surface area of the composites was increased in 1.5 – 2.0 times compared to the native clay minerals. Using of magnetic modifier in an amount 10 % wt. already blocks the porous structure of clay sorbents, and as a result, leads to the deterioration of the sorption properties.

As can be seen from **Figure 5**, removal of contaminants from water systems by magnetic sorbents based clay minerals and magnetite is carried out with much higher efficiency compared to using separate components of composites. The sorption capacities of obtained magnetic composites containing magnetite 4 – 7 wt. % towards SDBS and SLS were in 4 – 8-times higher compared to the native clays and exceeded the sorption capacity of nanosized Fe₃O₄ in 2 – 3 times. Thus, for the created magnetic nanocomposite sorbents synergistic effect was observed.

The existing synergistic effect can be explained by the following factors. First of all, the stabilization of nanosized magnetite on the matrix of clay minerals was occurred. Furthermore, a large number of adsorption nanoscale centers were accumulated on surface of clay pores. Also, the sorption of nanosized magnetite in macroporous and mesoporous mineral matrix had formed active against organic pollutants mesoporous and microporous structure of the composite sorbent.

The magnetic properties of magnetic nanocomposite sorbents (**Table 3**) well agreed with the results of X-ray diffraction analyze (**Table 1**). In the synthesis MC by impregnation method in the matrix of clay minerals the Fe₃O₄ crystallites of about the same size (2 – 10 nm) were formed. The crystallites with an average size of about 17 – 18 nm were obtained in the synthesis of magnetite in the form of magnetic fluid. Hence, in the synthesis of magnetic modifier by the Elmore method the nanoscale single-domain particles of magnetic material were received. For magnetite the change of remagnetization mechanism from the reorientation of magnetic moments (single-domain state) to displacement of domain walls (poly-domain state) occurs approximately at 30 nm [13]. Single-domain particles of approximately equal size showed the same magnetization as a result of placing of all spins in the same direction. Increasing the size of crystallites in three times in the case of magnetite led to a sharp growth of magnetization about 22 times.

Separation of MC from the purified solution in a filter equipped with permanent magnets was held in 36-times faster compared with clay sorbents. According to obtained research results of magnetic separation kinetics the 98 % of spent magnetic sorbent mass were precipitated for the first 5 min of process. Application of magnetic nanocomposites has ensured the achievement the residual concentration of suspended solids ≤ 0.5 mg / L for 30 min of magnetic separation.

Consequently obtained magnetic composites MCSp, MCP, and MCSd have greater sorption properties with respect to anionic surfactants in comparison with saponite clays and magnetite. Beside this, magnetic nanocomposites can be effectively removed from the aqueous solution by magnetic separation preventing of secondary pollution of clean water.

5. Conclusions

Magnetic nanocomposite mineral sorbents based on cheap clay (saponite, palygorskite, spondyle) and nanosized magnetite were created. It was established that the introduction of

magnetite in an amount of 2 – 7 % wt. the specific surface area of magnetic composites was increased in 2 times compared to native clay minerals. Thus, the microporous and mesoporous structure was developed by the formation of nanosized Fe₃O₄ layer on the surface of the clay pores.

The sorption capacities of obtained magnetic composites relatively SDBS and SLS were in 4 – 8 times higher compared to the native clays and exceeded the sorption capacity of nanosized Fe₃O₄ used in the form of magnetic fluid in 2 – 3 times. Available synergistic effect was caused by stabilization of magnetite nanoparticles on the surface of clay pores and by the formation of micropores and mesopores sorbent structure.

It was proved that magnetite particles in the composition of nanocomposites are a single-domain. The synthesized nanocomposites are an efficient magnetically separable sorbent for wastewater treatments. These magnetic nanocomposite mineral sorbents can have extensive potential applications for industrial adsorption water treatment.

References

1. L. K. Wang, Y. Hung, H. Lo. *Waste Treatment in the Process Industries*. 2006, Taylor & Francis Group. 622 pp.
2. T. Amirianshoja, R. Junin, A. Idris. A comparative study of surfactant adsorption by clay minerals. *J. Petrol. Sci. & Eng.*, 2013, 101, 21-27.
3. S. Mortazavi, A. Farmany. High adsorption capacity of MWCNTs for removal of anionic surfactant SDBS from aqueous solutions. *J. Water Supply: Res. & Technol.*, 2016, 65, 160-166.
4. A. Ebrahimi, M. Ehrampoosh, M. Samaei. Survey on removal efficiency of linear alkylbenzene sulfonate in Yazd stabilization pond. *Int. J. Environ. Health Eng.*, 2015, 4, 1-5.
5. M. Sanchez–Martin, M. Dorado, C. Hoyo. Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays. *J. Hazardous Materials*, 2008, 150, 115-123.
6. F. L. Fan, Z. Qin, J. Bai. Rapid removal of uranium from aqueous solutions using magnetic Fe₃O₄ / SiO₂ composite particles. *J. Environ. Radioact.*, 2012, 106, 40-46.
7. S. Daengsakul, C. Mongkolkachit, C. Thomas. A simple thermal decomposition synthesis, magnetic properties, and cytotoxicity of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ nanoparticles. *Appl. Phys. A*, 2009, 96, 691-699.
8. O. Makarchuk, T. Dontsova, I. Astrelin. Purification of aqueous media by magnetically operated saponite sorbents. *East-Eur. J. Enterp. Technol.*, 2015, 10(76), 13-20.
9. O. Makarchuk, T. Dontsova, I. Astrelin. Magnetic clay sorbent for the removal of dyes from aqueous solutions. *Res. Bull. Natl. Tech. Univ. Ukraine “KPI”*, 2015, 6, 109-114.
10. O. Makarchuk, T. Dontsova, I. Astrelin. Magnetic nanocomposites as efficient sorption materials for removing dyes from aqueous solutions. *Nanoscale Res. Lett.*, 2015, 11(161), 1-7.
11. C. Thach, N. Hai, N. Chau. Size controlled magnetite nanoparticles and their drug loading ability. *J. Korean Phys. Soc.*, 2008, 5(52), 1332-1335.

12. M. Vecer, B. Spitova, I. Koutnik. Determination of specific surface of activated mesocarbons by sorption of organic vapors. *J. Thermal Anal. & Calorimetry*, 2015, 121, 429-436.
13. A. Doroshenko, I. Chekman. Magnetic nanoparticles: Properties and biomedical applications. *Ukr. Med. J.*, 2014, 4(102), 10-13.

SYNTHESIS OF MESOPOROUS SILICON DIOXIDE FILMS BASED ON SOL–GEL TECHNOLOGY

T. Pavliashvili¹, A. Tutunjyan¹, G. Tsertsvadze²

¹Institute of Micro-and Nanoelectronics
Tbilisi, Georgia
pavliashvilitamaz@yahoo.com

²G. Eliava Institute of Bacteriophages, Microbiology & Virology
Tbilisi, Georgia

Accepted October 22, 2016

Abstract

The process of formation of mesoporous SiO₂ films using a sol–gel technology is studied. The source reagents were tetraethoxysilane and ethanol. Synthesis of the mesoporous films was carried out by a template method in the tetraethoxysilane and ethanol solution, and polyvinyl alcohol was used as a template. The study of the porosity of the obtained films was carried out by optical and transmission electron microscopy.

Introduction

Synthesis of new functional nanomaterials with specified parameters is one of main areas of nanotechnology. Recently, the role of sol–gel technology for development of new materials and designing of new generation devices has considerably increased. For this purpose, porous materials are very promising. There are many types of porous materials of natural and synthetic origin. All porous materials are characterized by a pore system. The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) has adopted a pore size classification. In accordance with this classification pores are divided into micropores (< 2 nm), mesopores (2 – 5 nm) and macropores (> 50 nm). This classification takes into account the fundamental difference between physical and chemical processes occurring in the pores of different sizes [1].

The deposited films contain pores nonidentical in size and shape, which have different effects on the course of physical and chemical processes in the material.

Mesoporous materials and films have proven to be effective adsorbents and catalysts. They are very promising for the synthesis of new nanostructured materials, hybrid organic-inorganic films, magnetic nanocomposites, photonics, matrix elements for sensors, etc.

The template synthesis is one of the methods for synthesis of materials of specified size and shape. It is one of the most successful methods of sol–gel technology. The use of templates has long been known in metallurgy. In the sol–gel technology, this method has come into use only recently.

The template method is widely used to create porous silicate materials. These materials are distinguished by chemical inertness, hardness, and can incorporate organic materials which are subsequently removed by chemical or thermal action.

The template method has found wide application for the synthesis of silicate materials with regular porosity. Currently, the MCM–41-type family are most well-studied materials the

frame of which has a regular comb structure. To form such a structure, micelles of different surface-active agents (SAA) are used as a template. However, for the synthesis of such structures expensive and toxic reagents are used. Hence, the synthesis of porous structures by using inexpensive and non-toxic materials is very topical.

The present paper deals with the process of deposition of mesoporous silicon dioxide (SiO_2) films based on tetraethoxysilane (TEOS) and ethanol using the template method

Materials and method

Currently, tetraethoxysilane $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ is a main source reagent for film synthesis in the sol-gel technology. This reagent is low toxic, has a characteristic odor, is transparent and hydrolyzed at a low speed. It is not dissolved in water, but is slowly hydrolyzed. In the presence of an additional general solvent such as ethanol, mixing with water becomes much easier.

After dissolving TEOS in an alcohol-water mixture, the solution is not yet film-forming. Only after maturation of the solution the TEOS becomes film-forming. To speed up the maturing process, catalysts are added in the solution. The most common catalysts were small amounts of hydrochloric acid. Solutions containing 0.04 moles of HCl per 1 mole of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, can already be used after 2 days, and in the absence of humid air can be kept for several months [2].

Maturation of the TEOS solution takes place in three steps: 1) solvolysis or formation of intermediates of interaction with the solvent and catalyst molecules; 2) partial hydrolysis; 3) condensation of hydrolyzates. When depositing SiO_2 films, basic reactions are hydrolysis and polycondensation. The nature of these reactions depends on technological factors:

- nature and amount of the source reagent;
- amount of the solvent;
- amount of water;
- environment acidity; and
- synthesis temperature.

Traditionally, films are deposited by centrifugation. The thickness and uniformity of the deposited layers depend on factors such as centrifuge speed, ambient temperature, sol viscosity, etc. Thermal annealing of films is the final process step. The thermal action leads to the completion of the decomposition reaction of the partial hydrolysis products and to the removal of the solvent.

The template synthesis of mesoporous SiO_2 was carried out according to the method of copolymerization of two precursors, followed by removal of one of them, in particular, copolymerization of polyvinyl alcohol (PVA) with tetraethoxysilane.

The porosity of the obtained films was investigated by optical and transmission electron microscopy. The porosity evaluation was performed using the Lettz ERGOLUX microscope in the dark field mode. The study of the structure of porous SiO_2 films was performed on the Jem100-SX transmission microscope.

Results

In the present study, the synthesis of porous films was carried out using two methods: 1) on the basis of TEOS and ethanol and 2) by the template method. To prepare a film-forming solution, the following reagents were used:

- tetraethoxysilane – 10 ml;

- ethanol – 28 ml;
- hydrochloric acid – 0.04 ml; and
- distilled water – 4 ml.

The resulting solution was treated with a magnetic stirrer for 10 min. The solution acquired film-forming properties after 40 h.

Deposition of films was carried out on a p-type silicon substrate 60mm in diameter. The films were deposited by centrifugation at a speed of 3000 r / min. Thermal annealing was performed in a thermostat in a stepwise mode at 130 °C for 30 minutes, at 190 °C for 15 min and at 290 °C for 20 min, respectively. After this thermal action, decomposition of the hydrolysis intermediates and removal of the solvent took place.

The final thermal annealing to obtain compact films was carried out in a diffusion furnace at 450 °C for 1.5 h. The deposited films had a good uniformity in thickness and a good adhesion to the substrate [3].

To identify the obtained layers, the infrared transmission spectra were taken using the spectrophotometer “Specord” (Figure 1).

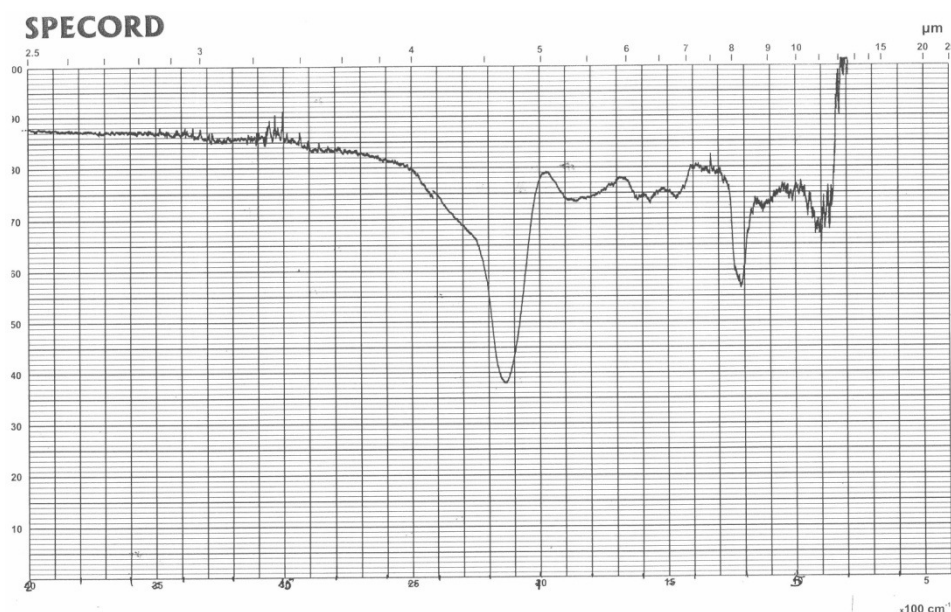


Figure 1. IR transmission spectra of SiO₂ films.

As can be seen from the spectrogram, the absorption maximum is in the region of 1140 cm⁻¹ corresponding to the Si–O valence vibrations.

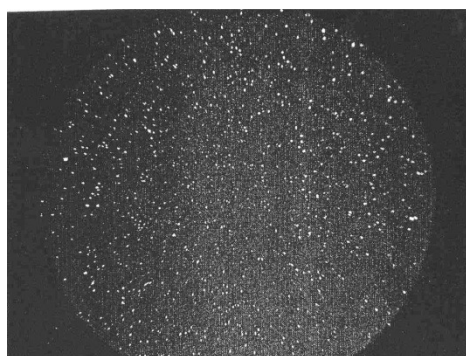


Figure 2. Dark-field micrograph of SiO₂ films.

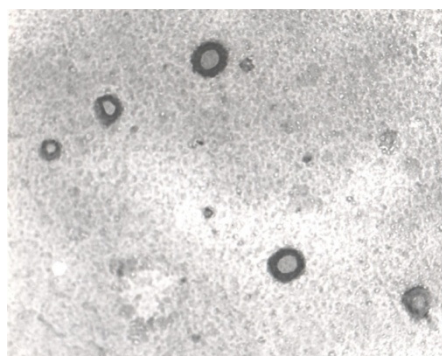


Figure 3. A micrograph of cylindrical pores revealed with TEM (× 105000).

To assess the porosity of the films, dark-field optical microscopy was used. As seen from the micrographs, the film pores formed an irregular system but were distributed uniformly in the film (**Figure 2**). In **Figure 3**, a system of cylindrical pores revealed with TEM is shown.

To obtain mesoporous films by a template method, TEOS as a source of silicate ions was used, and PVA served as a template. PVA was dissolved in a water bath at a temperature of 80 – 85 °C. The 1.5, 2.5 and 4.0 % PVA solutions were prepared (**Figure 4**).

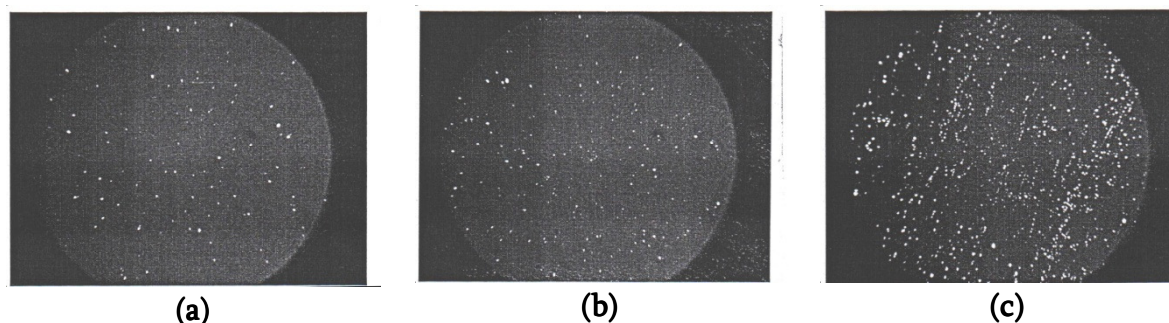


Figure 4. Porosity of SiO₂ films depending on the volume fraction of PVA: (a) 1.5, (b) 2.5 and (c) 4 %.

The resulting solutions were mixed with the TEOS solution in different proportions (1 : 0.5, 1 : 1 and 1 : 3). After drying in the thermostat, the samples were subjected to thermal annealing in the diffusion furnace at 550 °C in argon atmosphere.

The experiments showed that the films obtained from 4 % solutions had the highest porosity (**Figure 4**), which is likely due to the increase in the specific surface of the film.

The porous system consisted mainly of the mesopores, and the proportion of macropores was insignificant.

Conclusion

As a result of the investigation performed, the mesoporous SiO₂ films from the based on tetraethoxysilane- and ethanol-based solution were obtained.

To obtain mesoporous films, the template method was also used. PVA served as a template. Mesoporous SiO₂ layers with irregular structure were obtained. The obtained films can be used for the synthesis of organo-inorganic materials, new nanostructured films and matrix elements for sensors.

References

1. S. Polarz, B. Smarsly. Nanoporous materials. *J. Nanosci. & Nanotechnol.*, 2002, 2, 6, 581-612.
2. K. V. Zinoviev, O. F. Vikhlyantsev, V. G. Gribov. Production of oxide films from solutions and their use in electronic technology. *Proc. Central Res. Inst. "Elektronika"*, 1974, 13, 256, 7-10.
3. T. Pavliashvili, A. Tutunjyan, G. Tsertsvadze. Deposition of porous silicon dioxide films by a sol-gel method. In: *Proc. Int. Conf. Advanced Materials and Technologies*, 2015, Tbilisi, Universal, 93-95.

NEW INORGANIC POLYMERS – CONDENSED PHOSPHATES
OBTAINED IN MULTI-COMPONENT SYSTEMS
FROM SOLUTION-MELTS OF PHOSPHORIC ACIDS

M. Avaliani

R. Agladze Institute of Inorganic Chemistry & Electrochemistry

I. Javakhishvili Tbilisi State University

Tbilisi, Georgia

avaliani21@hotmail.com

Accepted July 13, 2016

Abstract

The phosphorus chemistry has becoming increasingly important in 21st century, following a number of recent scientific interdisciplinary researches and utilisation of advanced technologies. Particularly, chemistry of condensed phosphates or that is to say inorganic polymers – developed much rapidly, for the cases of the development of advanced methods of analysis and of the significant application of phosphates materials in various domains, including nanotechnologies. Among varieties of processes of condensation of phosphoric anions one of them leads to the prearrangement of cyclic, oligomeric or polymeric structures of condensed phosphates. Last decades we reported about our studies in the open systems $M^I_2O-M^{III}_2O_3-P_2O_5-H_2O$ within the temperature range 130 – 550 °C, where M^I is a alkali metal and M^{III} is Ga, In or Sc. Various experiments revealed the existence of the following double condensed compounds – in fact, a series of formerly new class of inorganic polymers..

Our group of chemists has been working for inorganic synthesis develop an environment-friendly chemistry – technology for used chemicals doing the least amount of harm in the form of decreased wastes and not producing harmful outputs. The phosphorus chemistry has becoming increasingly important in 21st century, following a number of recent scientific interdisciplinary researches and utilisation of advanced technologies [1 – 6]. Particularly, chemistry of condensed phosphates or that is to say inorganic polymers–developed much rapidly, for the cases of development of advanced methods of analysis and of the significant application of phosphates materials in several technical domains, including nanotechnologies. The chemistry of inorganic compounds of phosphorous, namely phosphates, has advanced intensively last time also for the purpose that condensed compounds of phosphorus are greatest applicable, useful and convenient for promote development of the chemistry of inorganic polymers, and last but not least – they are reasonably presumed as the best fertilizers, detergents and as materials used in engineering, construction and other areas, such as raw materials for creation of phosphates glasses, thermo-resistant constituents, effective applying nourishments, cleaners, cement substances, ion-exchange ingredients and catalytic agents as well [4, 5, 7]. The composition and thermal properties as well, as the vibration and luminescent properties of condensed compounds determine their use in quantum electronics. The bio-materials appear on the base of hydroxiapatite and polyphosphates; Fundamental researches concerning double, triple, polymeric and substituted phosphates, where oxygen atoms are interchanged by nitrogen, fluorine and sulphur atoms are executed [7].

In fact, by the academician I. V. Tananaev, the oxygen compounds of P, Si, Ge, Se and other elements may be assumed as inorganic polymers, but they are not always stable, depending on where they are formed, for example, through synthesis in aqueous solutions at different pH values or by means of another way, by other various methods, and sometimes are not registered in media [4, 5, 7].

“These elements perplex us in our reaches, baffle us in our speculations, and haunt us in our very dreams. They stretch like an unknown sea before us - mocking, mystifying, and murmuring strange revelations and possibilities”. (Sir William Crookes cited in the “Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earth Elements” [6]).

Paraphrasing Karl A. Gschneidner Jr. and Le Roy Eyring, there are those, who feel that the rare earth elements and condensed phosphates of rare earth elements also are destined to play an even greater role in our “high-tech” society in the future, than they had in the past. This judgment is based upon the trend of increasing applications resulting from the electronic structures of these materials that lead to their unusual optical, magnetic, electrical and chemical properties so adaptable to the demands now being placed on materials [6].

In fact, many original researches in the field of phosphate’s chemistry, notably in the field of chemistry of condensed phosphates of Rare Earths and / or three and polyvalent metals had begun in 19th c; The German school of chemistry had been very forceful and dynamic in the domain of phosphates. Starting from the pioneer works of Berzelius, Clark and Graham the German chemists elaborated, in the course of this century, a lot of number of condensed phosphates; a great number of pioneer investigations of this epoch are really valuable and – by opinion of famous scientist Prof. A. Durif – are in fact very useful documents [1]. Among a varieties of processes of condensation of phosphoric anions one of them leads to the prearrangement of cyclic, oligomeric or polymeric structures of condensed phosphates [1 – 5, 7 – 9]. Last decades we reported [3 – 5] about our studies in the open systems $M^I_2O-M^{III}_2O_3-P_2O_5-H_2O$ within temperature range 130 – 550 °C, where M^I is a alkali metal and M^{III} is Ga, In or Sc. Various experiments revealed the existence of the following double condensed compounds – a series of formerly new class of inorganic polymers (see **Table 1**).

Table 1. Synthesized phosphates in systems $M^I_2O-M^{III}_2O_3-P_2O_5-H_2O$.

$M^I M^{III}(H_2P_2O_7)_2$	$M^I M^{III}P_2O_7$	$M^{III}H_2P_3O_{10}$	$M^I M^{III}HP_3O_{10}$ and / or other complex anions	$M^I_2 M^{III}P_3O_{10}$	$M^I M^{III}(P_2O_3)_4$
LiGa(H ₂ P ₂ O ₇) ₂	LiGaP ₂ O ₇	GaH ₂ P ₃ O ₁₀ ·H ₂ O Form I	Li _x H _{2-x} GaP ₃ O ₁₀ ·(1-1.0)H ₂ O	Li ₂ GaP ₃ O ₁₀	(LiGa(PO ₃) ₄) _x
NaGa(H ₂ P ₂ O ₇) ₂	NaGaP ₂ O ₇	GaH ₂ P ₃ O ₁₀ ·H ₂ O Form II	KGaP ₃ O ₁₀		NaGaP ₄ O ₁₂
KGa(H ₂ P ₂ O ₇) ₂	KGaP ₂ O ₇		RbGaHP ₃ O ₁₀ Form I		K ₂ Ga ₂ P ₈ O ₂₄
RbGa(H ₂ P ₂ O ₇) ₂ Form I	RbGaP ₂ O ₇		RbGaHP ₃ O ₁₀ Form II		Rb ₂ Ga ₂ P ₈ O ₂₄
RbGa(H ₂ P ₂ O ₇) ₂ Form II	CsGaP ₂ O ₇		CsGaHP ₃ O ₁₀ Form I		Cs ₃ Ga ₃ P ₁₂ O ₃₆
LiIn(H ₂ P ₂ O ₇) ₂	LiInP ₂ O ₇		CsGaHP ₃ O ₁₀ Form II		LiIn(PO ₃) ₄
			CsGaHP ₃ O ₁₀ Form III		NaInP ₄ O ₁₂
			Cs ₂ GaH ₃ (P ₂ O ₇) ₂		
NaIn(H ₂ P ₂ O ₇) ₂	NaInP ₂ O ₇		RbInHP ₃ O ₁₀		
KIn(H ₂ P ₂ O ₇) ₂	KInP ₂ O ₇		CsInHP ₃ O ₁₀		
	CsInP ₂ O ₇				
AgSc(H ₂ P ₂ O ₇) ₂					
Ag ₂ ScH ₃ (H ₂ P ₂ O ₇) ₂			AgScHP ₃ O ₁₀		

The presented data are the result of experiments on synthesis and investigation of structure of an earlier unknown compounds – double condensed di- and triphosphates of

scandium and silver: $\text{AgSc}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Ag}_2\text{ScH}_3(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ and $\text{AgScHP}_3\text{O}_{10}$ – compounds obtained by us at the molar ratios $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{M}^{\text{II}}\text{O} : \text{M}^{\text{III}}\text{O}_3 = 15 : 2.5 : 1.5$; $15 : 5 : 1.5$; $15 : 7.5 : 1.5$; and $15 : 10 : 1.5$. The method of synthesis of double phosphates from solution-melts of phosphoric acids was applied. We have established the crystallization regions of three condensed phosphates of scandium–argentums.

Table 2. X-Ray diffraction data for $\text{AgScHP}_3\text{O}_{10}$ and $\text{AgSc}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ and their comparison with more or less similar patterns.

$\text{AgScHP}_3\text{O}_{10}$		ASTM–11–642, $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$		$\text{AgSc}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$		NaSc($\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$)·2H ₂ O by Avaliani, et al.		ASTM–13–174, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_6\text{NH}$			
$d\alpha/n$	I/I_0	$d\alpha/n$	I/I_0	$d\alpha/n$	I/I_0	$d\alpha/n$	I/I_0	$d\alpha/n$	I/I_0		
4.04	24	4.81	20	4.04	25	4.17	41	4.62	16		
		3.69	5			4.00	37				
		3.60	5			3.67	10				
3.36	72	3.37	10	3.43	33	3.59	4	3.73	12		
						3.29	10			3.58	12
						3.21	15			3.51	30
3.20	29	3.15	25	3.08	33	3.49	25	3.35	6		
						3.04	15			3.35	29
						2.96	50			3.32	24
3.03	9	2.96	50	3.02	30	3.24	96	3.13	8		
						2.98	100			3.18	8
						2.98	100			3.04	35
2.84	100	2.86	95	2.82	55	2.98	19	3.01	60		
						2.82	52			2.98	65
						2.76	50			2.96	19
2.64	77	2.76	50	2.74	28	2.82	52	2.93	20		
						2.72	50			2.82	20
						2.72	50			2.80	80
2.59	69	2.60	100	2.64	23	2.74	7	2.76	25		
						2.62	5			2.73	45
						2.58	4			2.65	35
2.52	14	2.52	30	2.54	32	2.61	100	2.61	100		
						2.46	15			2.57	70
						2.47	4			2.55	40
2.43	7	2.43	55	2.39	7	2.49	25	2.43	55		
						2.37	8			2.41	14
						2.38	10			2.31	25
2.21	20	2.33	5	2.31	32	2.39	7	2.23	6		
						2.25	18			2.33	6
						2.22	18			2.30	
2.13	31	2.15	5	2.22	18	2.23	6	2.15	12		
						2.10	5			2.17	4
						2.10	5			2.10	12
2.03	20	2.00	10	2.03	9	2.07	18	1.97	8		
						1.96	15			2.04	6
						1.94	5			2.02	7
1.93	11	1.89	15	1.83	21	1.95	18	1.92	12		
						1.89	15			1.95	11
						1.88	10				
1.76	6	1.88	10	1.75	11			1.86	12		
						1.67	18			1.84	8
						1.68	22			1.82	12
1.64	18	1.66	28	1.66	28	1.78	12	1.78	12		
						1.64	33			1.76	10
						1.62	18			1.59	10
1.62	18	1.59	10	1.57	19						

The most stable phase was observed at relatively low temperatures from 130 – 150 °C, and even up to 165 – 170 °C. Taking into account that the arrangement of cations Ag–Sc for double and triphosphates (in other words – typical X-ray pictures from single crystalline areas of double oligophosphates of scandium–silver samples) have not been reported in details and, hence, are not given in the database of file index for Testing and Materials, our roentgenogram's data was compared to similar compounds of Ag–P and our standard data models for similar double condensed phosphates of gallium, indium, scandium with alkali metals. In analyzed samples no any initial components are revealed: K_2CO_3 , Sc_2O_3 , $AgNO_3$ and / or their hydrates, as such, they are already completely irreversibly interrelated. Based on the founded and pursuant literary data [1, 2, 8, 9], on our synthesis conditions, on experience in this field, and to our standard data models, the structural composition of the compounds is set up. Phases' identification was given in accordance with standard data of International Center for Diffraction Data Base of American Society for Testing and Materials – ASTM.

Comparing the results of double phosphates of scandium, gallium, and indium with literary data, we conclude that condensed compounds of scandium, according to their composition and structure, coincide with phosphates of light trivalent metals (Ga, Fe, Cr, and Al) and are not similar to corresponding compounds of rare earth elements.

References

1. A. Durif. *Crystal Chemistry of Condensed Phosphates*. 2013, Springer, 408 pp.
2. E. V. Murashova, N. N. Chudinova. *Inorg. Mater.*, 2001, 37, 12, 1521-1524
3. M. Avaliani, N. N. Chudinova. *Proc. Georg. Acad. Sci. "Macne"*, 2015, 41, 3, 227-231.
4. M. Avaliani, M. Gvelesiani. *Proc. Georg. Acad. Sci.*, 2006, 32, 1-2, 52-58.
5. M. Avaliani. PhD Thesis. 1982, Moscow, N. Kurnakov Inst. *Inorg. Chem.*, 185 pp.
6. K. A. Gschneidner Jr., L. R. Eyring. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 9. 1987, Elsevier, 5-5.
7. I. V. Tananaev. *Pure & Appl. Chem.*, 1980, 52, 1099-1115.
8. L. M. Komissarova. *Inorganic and Analytical Chemistry of Scandium*. 2001, Ed. Press, 512 pp.
9. N. P. Vassel, S. S. Vassel. Thermo-investigation of systems with metaphosphates of trivalent metals and silver. 2015, May, web-article.

**THE EFFECT OF ADDITIVES OF THE FOURTH
GROUP OXIDES ON THE SINTERING KINETICS
OF TETRAGONAL ZIRCONIA NANOPOWDERS**

M. Lakusta, I. Danilenko, T. Konstantinova, G. Volkova, L. Loladze

O. O. Galkin Donetsk Institute for Physics & Engineering
National Academy of Sciences of Ukraine
Donetsk, Ukraine
marharyta.lakusta@outlook.com

Accepted October 6, 2016

Abstract

In the present paper the authors investigated the impact of small amount additives SiO₂, SnO₂ and TiO₂ on the initial sintering stage of tetragonal zirconia nanopowders (3Y-TZP). It has been shown that different additives have significantly influenced on phase composition, crystallite size and agglomeration degree of zirconia nanopowders which were manufactured by co-precipitation method. The sintering behavior of 3Y-TZP with and without a small amount 2 wt. % of SiO₂, SnO₂ and TiO₂ additives was investigated using the dilatometric data and analytical method for determining the sintering mechanism. The shrinkage behavior of all nanopowders was measured under the constant rate of heating technique (CRH). It was found that the sintering mechanism changed from volume (VD) to grain boundary diffusion (GBD) by addition 2 wt. % SiO₂, SnO₂ and TiO₂.

Introduction

Ceramics based on the yttria stabilized zirconia nanopowders 3Y-TZP are worldwide known for its excellent physical and mechanical properties, such as high strength, toughness and hardness and are widely used in medicine, fiber-optical connectors, grinding media, and precision parts. It is really important to clarify how we can control the properties of ceramic microstructures by doping modifying additives [1, 2]. Today it is urgent to study the influence of the concentration and nature of the additives and their affect on sintering and products properties.

The initial sintering stage of zirconia based nanopowders has been investigated by many researchers [2, 3]. It is well known that the different additives have influenced on sintering kinetics at the initial sintering stage and changed mechanical properties of zirconia ceramics.

In our previous paper we have reported that, not only additives, but the obtaining conditions affect on sintering kinetics of zirconia nanopowders as well [4]. We have studied tetragonal zirconia nanopowders 3Y-TZP prepared by co-precipitation method in laboratory DIPE (Donetsk Institute for Physics & Engendering) and Y-TZP Tosoh (Japan) nanopowders obtained by technical hydrolysis method. It was found that 3Y-TZP (DIPE) was sintered due to predominates the volume diffusion (VD) mechanism in contrast to the Y-TZP Tosoh

nanopowder, which was sintered by grain boundary (GBD) mechanism. Due to these results, we decided to find out how the additives TiO_2 , SnO_2 and SiO_2 affect the sintering kinetics of our nanopowders obtained in the DIPE.

Matsui, Sakka et al. have kinetically analyzed the densification behavior at the initial sintering stage in 3 mol. % Y-TZP (Tosoh) powder compacts with 0 – 1 mass. % Al_2O_3 [3]. According to their results, the densification rate increased with increasing Al_2O_3 concentration. Matsui also has reported that the sintering mechanism changed from GBD to volume VD by GeO_2 , SiO_2 and Al_2O_3 addition to the Y-TZP, and activation energy of sintering Q increased with increasing GeO_2 content [1, 5, 6].

The main goal of our paper is to investigate the impact of 2 wt. % SiO_2 , SnO_2 and TiO_2 additives on sintering kinetics of tetragonal zirconiananopowders. It is really important to clarify the sintering mechanisms of 3Y-TZP with TiO_2 , SnO_2 or SiO_2 additives that can change the sintering rate and will allow us to manage the mechanical properties of zirconia ceramics.

Experimental procedure

Specimen preparation

The starting materials were based on 3 mol. % Y_2O_3 (3Y-TZP) stabilized tetragonal zirconia ZrO_2 nanopowders, which were manufactured by co-precipitation method in the DIPE, Ukraine.

The co-precipitation method was used as well in preparing of the following ceramic nanopowders with 2 wt. % SiO_2 , SnO_2 and TiO_2 additives: 3Y-TZP + 2 wt. % SiO_2 , 3Y-TZP + 2 wt. % SnO_2 , and 3Y-TZP + 2 wt. % TiO_2 .

All used chemicals were of high chemical purity. At first, appropriate amounts of Y_2O_3 were dissolved in nitric acid; then, the zirconium, other additives were added as soluble salts together with yttrium salts were mixed via a propeller stirrer for 30 min and were subsequently added to an aqueous solution of the precipitant (25 % NH_4OH) with constant stirring. Sediments were mixed for 1 h at room temperature at a pH of 9. Then sediments were repeatedly washed and filtered with distilled water. For chloride salts, washing was carried out until a negative test for Cl^- ions obtaining with use a silver nitrate solution. After washing and filtration, the hydrogel was dried in a microwave furnace. The calcination of dried zirconia hydroxides was carried out in resistive furnaces at temperature 1000 °C for 2 h.

Research methods

After calcinations the obtained nanopowders were investigated by X-ray diffraction (XRD) employing a Dron-3 diffractometer with $\text{Cu-K}\alpha$ radiation. Fitting and analysis of the XRD curves were made by Powder Cell software for Windows version 2.4. The powders were also studied by transmission electron microscopy TEM (Jem200A, JEOL, Japan).

Further, all powders were uniaxial pressured in metallic die, and we obtained the samples with dimensions of 62 mm × 6 mm. After that, the powder compacts were treated by a high hydrostatic pressure of 300 MPa. For dilatometric investigations were prepared samples with the dimensions listed below: diameter 6 mm, height 15 – 17 mm.

The shrinkage data of the sintering powder compacts was obtained using a dilatometer (NETZSCH DIL 402 PC). The dilatometer was calibrated using a standard Al₂O₃ sample. Measurements of shrinkage by the constant rate of heating method were carried out in the range from room temperature to 1500 °C with different heating rates of 2.5, 5, 10, 20 °C / min. Upon reaching the temperature of 1500 °C, the samples were cooled at a constant rate. Determination method of sintering mechanisms with using a constant rate of heating technique (CRH) is applicable to the initial sintering stage. The initial sintering stage is not more than 4% of relative shrinkage. In this temperature range the interparticle contacts begin to form and grow, while the grain growth is insignificant yet. Thermal expansion of each sample was corrected with the cooling curve by the method described in [2].

We investigated the initial sintering stage of the nanopowders production. To analyze the dilatometric data we used the standard constant rate of heating (CRH) technique. To define the activation energy of sintering we used an analytical (1) equation, which was derived by Wang and Raj [7]. To define the parameter n we used Yang and Cutler's (2) equation. This helped us to determine the sintering mechanism at the initial sintering stage [8].

$$Tc \frac{d\rho}{dT} = \frac{1}{F'(\rho)} \frac{K\gamma\Omega D}{kTa^p} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (1)$$

$$\frac{d(\Delta L/L_0)}{dT} = \left(\frac{K\gamma_s\Omega D_0 R}{ka^p cQ}\right)^n \left(\frac{nQ}{RT^{2-n}}\right) \exp\left(-\frac{nQ}{RT}\right). \quad (2)$$

Here, $\Delta L = (L_0 - L)$ is the change in length of the specimen; K is the numerical constant; ρ is the density; Q is the activation energy of sintering; R is the gas constant; c is the sintering rate; Ω is the atomic volume; D is the diffusion coefficient; γ is the surface energy; t is the time; T is the temperature; k is the Boltzmann constant; a is the particle radius; parameters n and p are the orders depending on diffusion mechanism.

It is known that, if $n = 1$, this means that the viscous flow mechanism dominates, if $n = 1/2$, the volume diffusion mechanism dominates and if $n = 1/3$, the grain boundary diffusion mechanism dominates.

It was confirmed that the shrinkage proceeded isotropically. The density of sintered samples was measured using the Archimedes method. The specific surface area measured by the Brunauer–Emmet–Teller (BET method) on the device types “Sorbi–4” with an error of measurements $\approx 5\%$.

Results and discussion

The nanopowders characteristics and structure are shown in **Table 1** and **Figure 1**, respectively. We can see that all additives affected on the specific surface area in a different way. It is well known that initial nanopowders parameters including particle size, agglomeration degree, porosity, etc. play important roles in sintering processes. A smaller particle size significantly enhances sintering (kinergy).

The SiO₂ additive leads to increasing specific surface area from 14 to 20 nm and decreases the particle size from 31 to 22 nm. The SnO₂ addition leads to the increasing only specific surface area to from 14 to 17 nm. In contrast addition TiO₂ addition leads to decreasing specific surface area from 14 to 10 nm but it doesn't change the particle size of 3Y–TZP.

Table 1. The nanopowders characteristics.

#	Nanopowders composition	Coherent scattering area, nm	The phase composition, % M-phase	S_{BET} , g / m ²
1	3Y-TZP	31	5 % M + T	14 ± 0.08
2	3Y-TZP + 2 wt. % SiO ₂	22	100 % T	20 ± 0.20
3	3Y-TZP + 2 wt. % SnO ₂	29	4 % M + T	17 ± 0.43
4	3Y-TZP + 2 wt. % TiO ₂	31	1.5 % M + T	10 ± 0.13

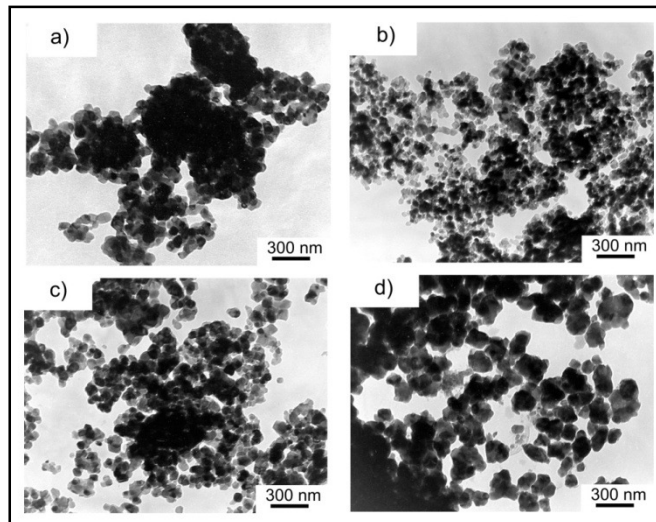


Figure 1. Transmission electron microscopy (TEM) images of nanopowders structure (a) 3Y-TZP, (b) 3Y-TZP + 2 wt. % SiO₂, (c) 3Y-TZP + 2 wt. % SnO₂, and (d) 3Y-TZP + 2 wt. % TiO₂.

According to the results of X-ray diffraction analyses (XRD) the particle sizes of all nanopowders are different. It can be seen that the smallest particle size is 22 nm for 3Y-TZP + 2 wt. % SiO₂ nanopowder and 100 % tetragonal phase structure. The other additives insignificantly affected on phase composition 3Y-TZP nanopowders.

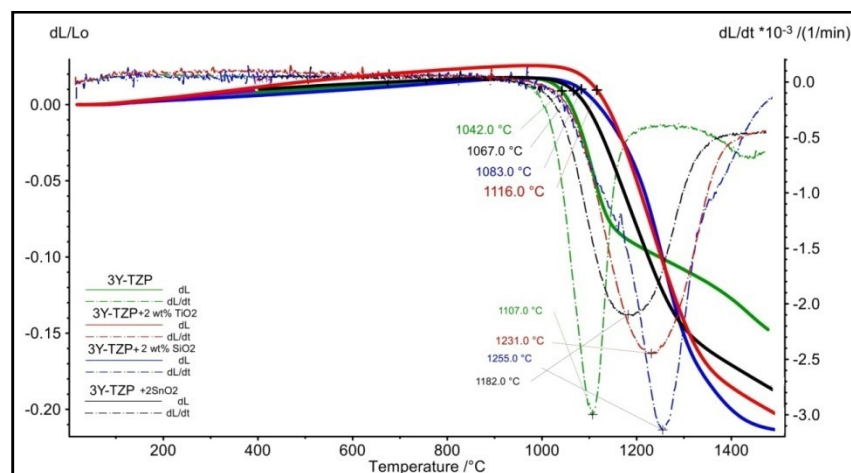


Figure 2. Temperature dependence of shrinkage and shrinkage rate for the 3Y-TZP, 3Y-TZP + 2 wt. % SiO₂, 3Y-TZP + 2 wt. % SnO₂, and 3Y-TZP + 2 wt. % TiO₂ at heating rate 2.5 °C / min.

Figure 2 shows the temperature dependence of the relative shrinkage (dL/L_0) and shrinkage rate ($\Delta L / dt$) of the samples 3Y-TZP; 3Y-TZP + 2 wt. % SiO₂, 3Y-TZP + 2 wt. % SnO₂, 3Y-TZP + 2 wt. % TiO₂ at a heating rate of 2.5 °C / min from room temperature to 1500 °C. As it can be seen the temperature of shrinkage start for all samples is different. As we can see the nanopowder 3Y-TZP without additives achieved the maximum shrinkage rate at a lower temperature, than the nanopowders with 2 wt. % SiO₂, SnO₂ and TiO₂. For these powders the curves are shifted to the higher temperature. The difference of nanopowders shrinkage rate is due to the impact of additives 2 wt. % SiO₂, SnO₂ and TiO₂.

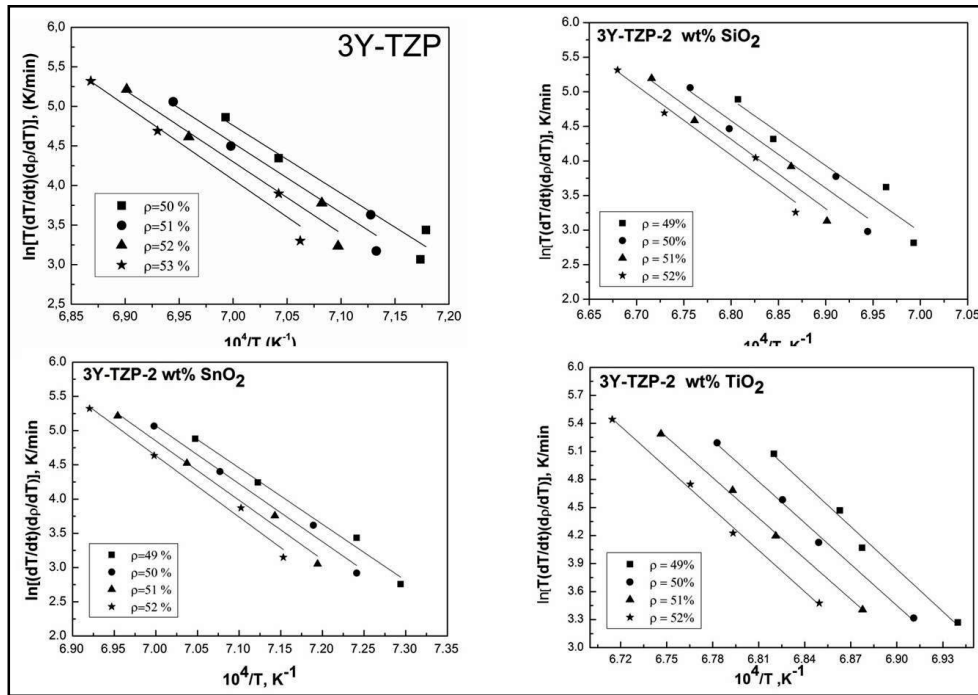


Figure 3. Arrhenius-type plots of samples 3Y-TZP; 3Y-TZP + 2 wt. % SiO₂, 3Y-TZP + 2 wt. % SnO₂; and 3Y-TZP + 2 wt. % TiO₂.

The sintering mechanisms of samples 3Y-TZP; 3Y-TZP + 2 wt. % SiO₂, 3Y-TZP + 2 wt. % SnO₂, 3Y-TZP + 2 wt. % TiO₂ were determined by the method described in articles [4, 7, 8] using equations (1, 2) and Arrhenius-type plots presented in Figure 3. The obtained activation energy and the parameter n for the samples were shown in Table 2.

Table 2. Activation energy Q and parameter n of sintering mechanisms of 3Y-TZP; 3Y-TZP + 2 wt. % SiO₂; 3Y-TZP + 2 wt. % SnO₂; and 3Y-TZP + 2 wt. % TiO₂.

#	Nanopowders	n	Q kJ/mol	Sintering mechanism
1	3Y-TZP	1/2	667	Volume diffusion
2	3Y-TZP + 2 wt. % SiO ₂	1/3	757	Grain boundary diffusion
3	3Y-TZP + 2 wt. % SnO ₂	1/3	979	Grain boundary diffusion
4	3Y-TZP + 2 wt. % TiO ₂	1/3	1120	Grain boundary diffusion

Using the method described above we have found the sintering mechanisms that occurred in investigated nanopowders. As it can be seen from Table 2 in our initial 3Y-TZP nanopowders a dominant sintering mechanism was volume diffusion. It means that 3Y-TZP nanopowder was sintered faster, than other investigated nanopowders. It is a goal that

other researchers [1 – 3, 5, 6] wish to achieve on their nanopowders using various additives. However, we have already achieved this goal due to our unique nanopowders production technology. The samples 3Y-TZP + 2 wt. % SiO₂, 3Y-TZP + 2 wt. % SnO₂; and 3Y-TZP + 2 wt. % TiO₂ were sintered due to the grain-boundary diffusion mechanism. The changing of sintering mechanism from volume to grain boundary diffusion is due to addition of SiO₂, SnO₂, and TiO₂ additives. This changing of mechanisms was accompanied by an increasing in the activation energy. The maximum activation energy was achieved in case of addition of 2 wt. % TiO₂ (1120 kJ / mol).

We can conclude that in the samples 3Y-TZP mass transfer process is more intensive, than in samples 3Y-TZP + 2 wt. % SiO₂, 3Y-TZP + 2 wt. % SnO₂; and 3Y-TZP + 2 wt. % TiO₂ that was confirmed by higher sintering rate at the initial stage of sintering.

Conclusions

In the present study we have investigated the impact of various additives on sintering kinetics of tetragonal zirconia nanopowders (3Y-TZP). The analytical method of constant rate of heating was used for estimation the sintering mechanism. It was found that:

The dominant sintering mechanism in the initial 3Y-TZP nanopowder (ZrO₂ + 3 mol. % Y₂O₃) prepared by co-precipitation was volume diffusion.

The addition of 2 wt. % SiO₂, SnO₂ and TiO₂ lead to change the sintering mechanism from volume diffusion to grain boundary diffusion. The activation energy increases with the addition of additives in the following order: SiO₂, SnO₂ and TiO₂.

References

1. K. Matsui. J. Am. Ceram. Soc., 2008, 91, 2534-2539.
2. K. Matsui, J. Hojo. J. Mater. Sci., 2008, 43, 852-859.
3. G. Suarez, Y. Sakka. Ceram. Int., 2010, 36, 879-885.
4. M. Lakusta, I. Danilenko, T. Konstantinova. Nanoscale Res.Lett., 2016, 11, 238 (1-6).
5. K. Matsui, T. Yamakaw, M. Uehara, N. Enomoto, J. Hojo. J. Mater. Sci., 2008, 43, 2745-2753.
6. K. Matsui, J. Hojo. J. Mater. Sci., 2008, 43, 852-859.
7. J. Wang, R. Raj. J. Am. Ceram. Soc., 1990, 73, 1172-1175.
8. W. S. Young, I. B. Cutler. J. Am. Ceram. Soc., 1970, 53, 659-663.

LOW-TEMPERATURE METHOD OF FORMATION
OF GROUP III NITRIDE (GaN, AlN) NANOFILMS

A. Bibilashvili, R. Gulyaev, N. Dolidze, G. Skhiladze, Z. Jibuti

LEPL Institute of Micro- & Nanoelectronics
Tbilisi, Georgia
amiran.bibilashvili@tsu.ge
nugzardolidze@gmail.com

Accepted December 9, 2016

Abstract

In the work, the possibility of formation of GaN and AlN nanofilms at relatively low temperatures (300 – 700 °C) by magnetron sputtering of gallium and aluminum in the nitrogen atmosphere, under ultraviolet light, followed by a pulsed photon annealing is reported. It is shown that the pulse photon annealing forms polycrystalline inclusions in the initially amorphous gallium nitride and aluminum nitride. The doping material is introduced into nitride on the substrate in the process of formation under ultraviolet (UV) irradiation. After formation of the nitride and iron layers, a pulse photon treatment from the substrate side is performed to improve crystallization and mineral activation, at the same time Fe-doping of gallium nitride provides p-type conductivity.

1. Introduction

Group III nitrides (GaN, AlN) as a material attract the considerable interest of scientists and researchers, because devices based thereon possess many unique properties: high gain, light emission in a wide spectral range, stable and reliable operation at high temperatures and radiation. The possibility of manufacturing wideband wireless circuits, compact and reliable radars on their basis for aeronautical and space applications makes these materials even more promising [1].

Preparation of GaN and AlN in the crystalline form is rather difficult due to high melting temperatures. Their formation is possible in the conditions of high temperatures and pressures, which requires complex and expensive equipment and technology. In addition, the resulting structures are amorphous, and the subsequent high-temperature (above 1000 °C) processing to grow polycrystals is required. All this makes it difficult to introduce these materials into production. Therefore, it is more preferable to obtain nitrides as films [2 – 8]. Thin nanostructure films are nanosystems, where nanosizes manifest themselves only in one direction – in thickness, and the other two directions are microsized.

2. Material and measurements

Technology of nanofilm fabrication. In the experiments for obtaining Group III nitride (GaN, AlN) nanolayers of (Al₂O₃) 60C250, sapphire wafers were used as a substrate, whose surfaces were chemically cleaned prior to the experiment using standard techniques.

The nanofilms were formed on an updated vacuum system – gallium or aluminum (purity not less than 99.998 %) as a target was placed on a magnetron of 100 mm in diameter, sputtered in high-frequency nitrogen plasma and deposited onto the substrate positioned above the magnetron at a distance of 75 mm in various process conditions. The substrate temperature was 300 – 500 °C, the sputtering current $I = 0.2 - 0.3$ A, the voltage $U = -360$ V, the maximum sputtering time $t = 10$ min. As a result, 50 – 55 nm films were formed. Under the vacuum hood, after supply of the nitrogen gas, the pressure $P = 6 \cdot 10^{-4}$ mm Hg was set. The deposition process was followed by PPA in different modes.

Pulse photon annealing was performed on the original pulse photon radiation (PPR) system (Figure 1) which allows one: to irradiate the samples from both sides; to change the spectral composition of the radiation in a wide energy range: 0.3 – 6.2 eV; to change the radiation power density (W) and the light pulse duration (t) to $W = 375$ W / cm² and $t =$ from 0.1 to 1000 s with 0.1 s incremental step, respectively; to measure and control the heating temperature of the samples by selecting holders with different thermal conductivity, by removing the heated air or by blowing with liquid nitrogen vapors; to work in the oxygen or inert gas atmosphere. To conduct crystallization processes, the samples were placed on a quartz plate in the PPA system. For crystallization of the obtained nitride films the pulse photon annealing was performed in the following conditions: power density – 60 – 100 W / cm²; pulse duration – 5 – 20 s; maximum heating temperature of the sample – 700 °C. During the experiment the finished structures (GaN / Al₂O₃ and AlN / Al₂O₃) and the separate sapphire substrate were simultaneously subjected to PPA. In certain cases, during PPA, together with halogen lamps, the samples were irradiated with an UV beam.



Figure 1. Pulse photon annealing system.

Measurements of the film thickness were made using a NANOSPEC interferometer and a Leitz optical microscope. This setup makes it possible to measure thicknesses in the range of 100– 30000 Å with a measurement error of 3 – 5 %. The setup is a microelectrometer operating in the range of 400 – 8000nm.

The X-ray diffraction analysis was performed on the X-ray diffractometer DRON-4 under the following operating conditions: voltage – $V = 19$ kV; current – $I = 15$ mA; speed goniometer – 5 ° / min; the measuring range was $4 \cdot 10^3$ pulse / min. A cobalt tube ($\lambda = 1.7889$ Å) was used as an emitter. Beam collimation was realized through 3 holes of 1 mm width.

3. Results

The thickness of formed films was measured to be 100.0 – 480.0 nm, depending on the processing conditions. The deviation in thickness values between the center and the periphery in the same film was 3.2 %, indicating the uniformity of formation. The values of the refractive index in the visible light spectrum varied within $n = 1.9 - 2.2$ for AlN and $n = 1.90 - 2.4$ for GaN (Figures 2 and 3).

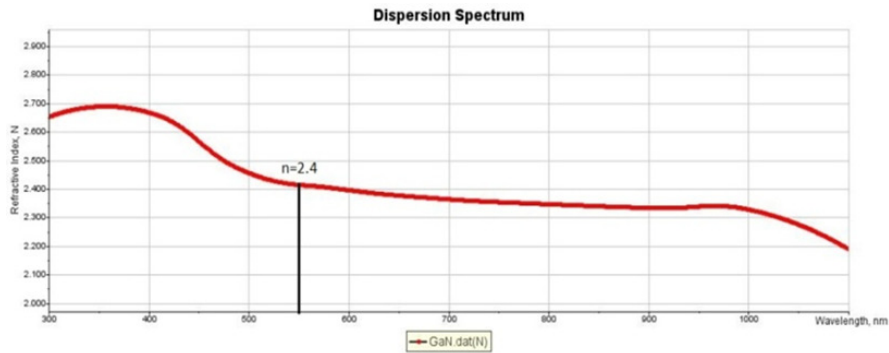


Figure 2. Typical refraction index–wavelength dependence for AlN.

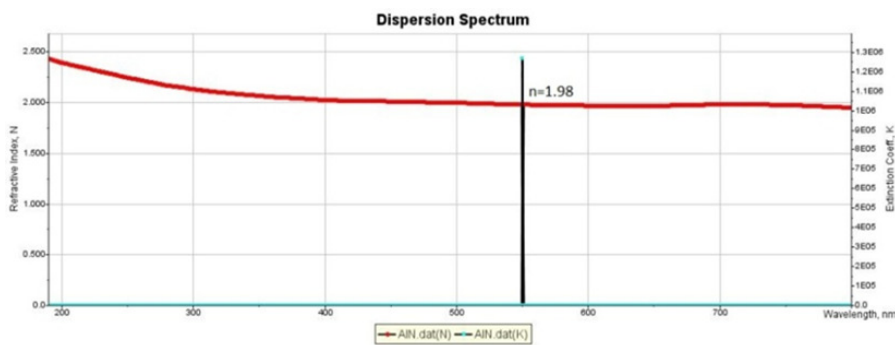


Figure 3. Typical refraction index–wavelength dependence for GaN.

The X-ray diffraction analysis of the films indicated that they contain crystal inclusions; however, the signals received from the lattice planes are weakly or highly distorted depending on the nanosizes and the presence of defects (Figures 4 and 5).

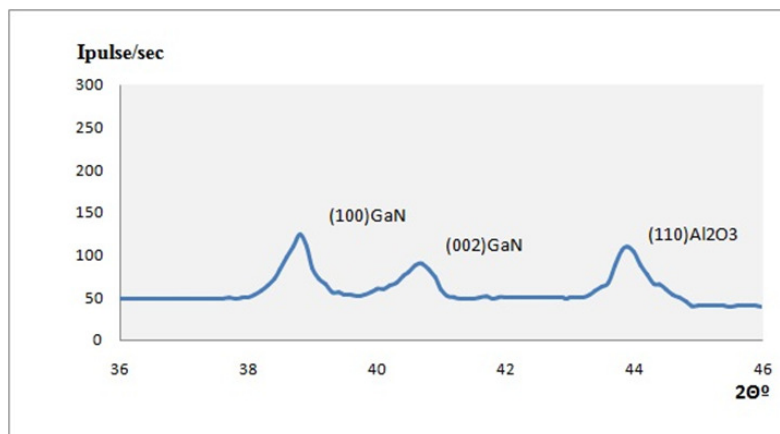


Figure 4. X-ray-diffraction pattern of GaN / Al₂O₃ structure before PPA.

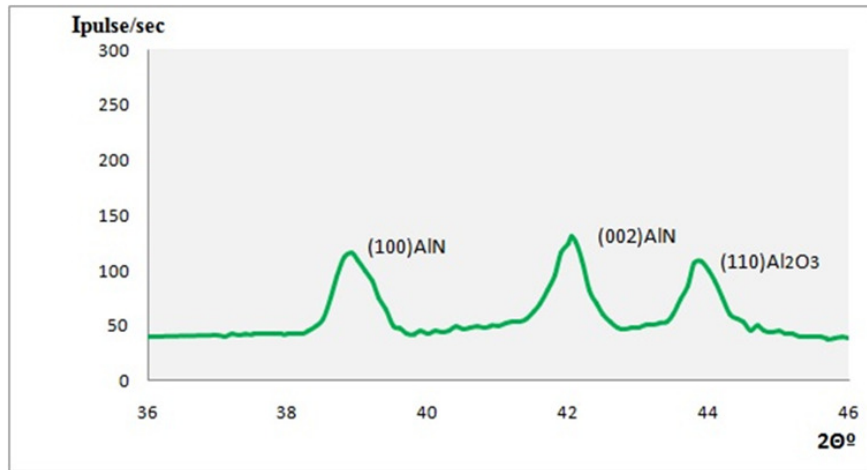


Figure 5. X-ray-diffraction pattern of the AlN / Al₂O₃ structure before PPA.

After pulse photon annealing in various modes a picture changes – the signals received from the lattice planes increase and are narrowed that allows to assume that polycrystalline impregnations have increased in sizes (**Figures 6 and 7**).

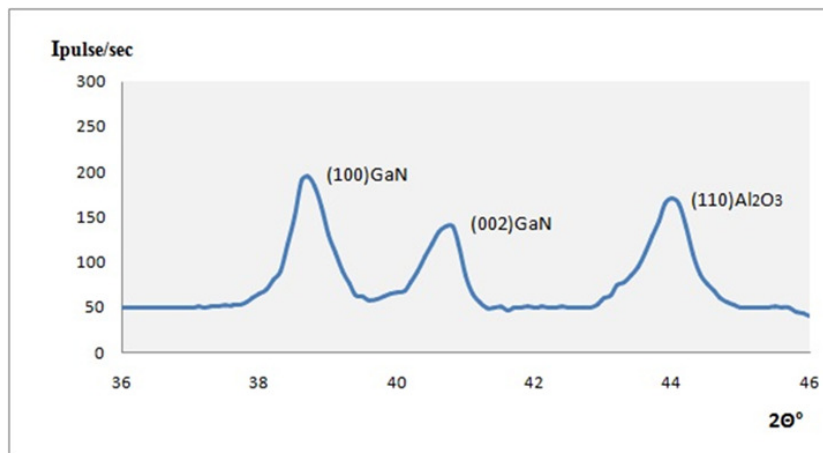


Figure 6. X-ray-diffraction pattern of GaN / Al₂O₃ structure after pulse photon annealing.

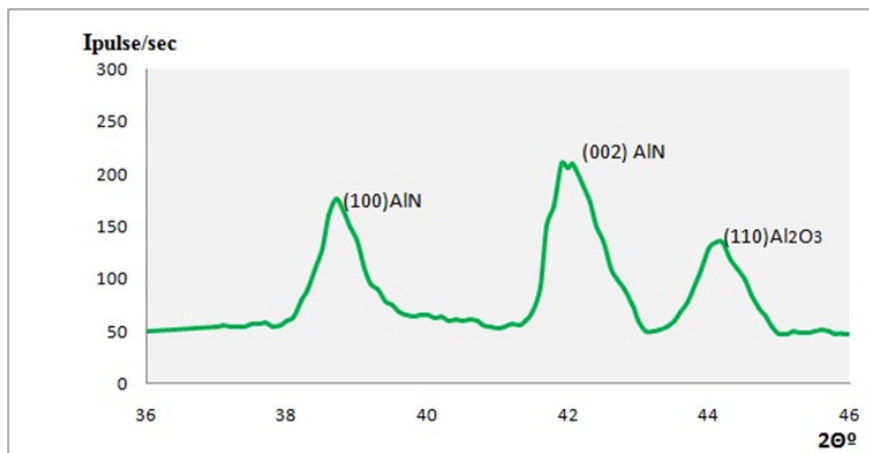


Figure 7. X-ray-diffraction pattern of AlN / Al₂O₃ structure after pulse photon annealing

The doping material is introduced into nitride on the substrate in the process of formation under ultraviolet (UV) irradiation (Figure 8). After formation of the nitride and iron layers, a pulse photon treatment (PPT) from the substrate side is performed to improve crystallization and mineral activation, at the same time Fe-doping of gallium nitride provides p-type conductivity (Table 1).

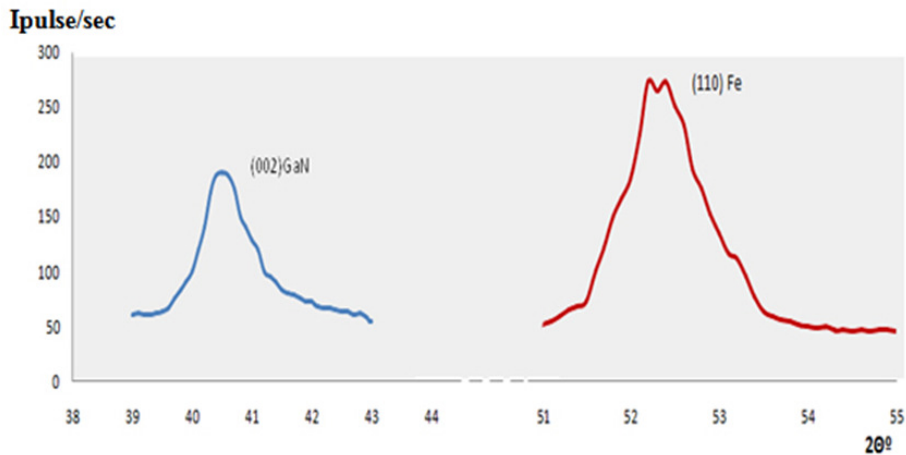


Figure 8. X-ray-diffraction pattern of the Fe-doped GaN / Al₂O₃ structure after PPT.

Table 1. The results of the investigation of electro-physical characteristics carried out on the Fe-doped gallium nitride.

#	PPT regimes	Resistivity, Ohm · cm	Work function, eV	Conductivity type
1	Halogen + UV 10 min, 5 pulses	0.13	4.38	p
2	Halogen + UV 10 min, 3 pulses	0.46	4.34	p
3	Halogen 5 min, 4 pulses	0.91	4.34	p
4	Halogen 5 min, 3 pulses	41.0	4.31	?
5	Halogen 5 min, 5 pulses	0.26	4.37	p
6	Halogen + UV 10 min, 7 pulses	0.16	4.36	p

5. Conclusion

1. Thus, based on the research results it can be concluded that at low temperatures (about 300 °C) it is possible to form 100.0 – 480.0 nm AlN and GaN nanofilms, the structures of which were initially amorphous, but after the pulse photon annealing under particular conditions

(sample temperature does not exceed 700 °C), polycrystalline inclusions appear there, and their size increases with subsequent PA pulses;

2. In formation of polycrystalline gallium nitride the charge state of its electronic subsystem changing under the influence of different-energy photons plays a fundamental role;

3. Ultraviolet irradiation together with halogen lamp pulses improves the doping quality; Fe-doping of gallium nitride provides p-type conductivity.

Acknowledgments

The work is implemented under the #FR/592/6–160/13 Project of Shota Rustaveli National Science Foundation, Georgia.

References

1. G. A. Kachurin, S. G. Cherkova, V. A. Volodin, D. M. Marin, D. I. Tetel'baum, H. Becker. *Semiconductors*, 2006, 40, 1, 72-78.
2. I. E. Tyschenko, K. S. Zhuravliev, A. B. Talochkin, V. P. Popov. *Semiconductors*, 2006, 40, 4, 420-428.
3. Y. Kazanova, M. Fujii, Sh. Hayashi, K. Yamamoto. *Solid State Commun.*, 1996, 100, 4, 227-230.
4. M. Fujii, A. Mimura, Sh. Hayashi, K. Yamamoto. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75, 2, 184-186.
5. A. N. Blaut-Blachev. *Semiconductors*, 2001, 35, 6, 688-689.
6. Z. Jibuti, N. Dolidze, G. Narsia, G. Eristavi. *JTP Lett.*, 1997, 23, 19, 26-30.
7. N. D. Dolidze, Z. V. Jibuti, V. N. Mordkovich, B. E. Tsekvava. *Georg. Eng. News*, 2005, 4, 84-87.
8. S. A. Avsarkisov, Z. V. Jibuti, N. D. Dolidze, B. E. Tsekvava. *JTP Lett.*, 2006, 32, 3, 259-261.

NANOTECHNOLOGY AND ITS EFFECT ON PETROLEUM ENGINEERING EDUCATION AND RESEARCH

N. Nabhani

Petroleum University of Technology
Bowardeh Shomali, Abadan, Iran
nabhani@put.ac.ir

Accepted August 16, 2016

Abstract

Nanotechnology is an emerging technology with the potential to effect revolutionary changes in several aspects of the oil and gas industry such as exploration, drilling, production, enhanced oil recovery, refining and processing. The importance of this emerging technology in petroleum industry represents a special challenge and opportunity to restructure teaching and nurture the scientific and workplace of the 21th century. This paper presents an overview of application of nanotechnology in the oil and gas industry in order to assess the importance and the potential technical benefits of this new emerging technology in petroleum industry. As a consequence of this rapid development and board impact of nanotechnology, education and training of new generation of engineering workplace will play an important role in petroleum industry. In this regard, the effort to meet such demand while appropriately addressing and improving collaboration between the industry and academia, there is a strong need to introduce nanoscience technology into existing petroleum curriculum program. It is hoped that this work would be beneficial to both petroleum engineering education and research and will stimulate some ideas for academics, who may face themselves with the developing education course and teaching nanotechnology in the near future.

1. Introduction

It is time that engineering community has a very serious dialog about the topics of this paper. It is our obligation as Engineering Educators to try to make sense of the many proposed advantages and disadvantages of this concept. As the worlds thirst for energy increase, all avenues of sources of increasing the recovery from new and existing reservoirs should be looked at but also should be balanced as to viability, environmental effects, costs and affects on future generations. Nanotechnology could be an enabler that has proved to be a game changer for exploiting fossil-based fuels and over the next 30 years will be a critical component in developing fossil-based energy technology [1]. Such a technology may be the cornerstone of any future energy technology that offers the greatest potential for innovative solutions.

In 1958, Nobel Laureate Richard P. Feynman gave his now famous speech “There is plenty of room at the Bottom”, to the American Physical Society at Cal Tech. He was taking about nanotechnology and his brilliant look into the future has, ever since the invention of the Scanning Tunneling Microscope (STM) in 1981 and the Atomic Force Microscope (AFM) in

1985 spawned new products and new concepts. It is predicted that within a few years the worldwide market for nanotechnology based products will be over one trillion dollars [2]. The article examines the potential area where nanotechnology can benefit petroleum engineering. The data and information collected is from current literature with the aim of providing information that would be beneficial to both petroleum engineering education and research.

2. Applications of nanotechnology within petroleum industry

Nanotechnology is poised to impact dramatically on all sectors of industry. It has been making its presence felt in industry for some time, and many applications are already standard in downstream, for example, nanostructured zeolites are now used to extract up to 40 % more gasoline than catalysts [3]. Another area of significant challenge lies in upgrading of bitumen and heavy crude oil. Because of their high density and viscosity, it is difficult to handle and transport their chemicals to location where they can be converted into valuable products. Nano-catalysis may offer a solution for on-site upgrading of bitumen and heavy crude oil [4].

The most obvious challenges and applications of nanotechnology in the oil and gas industry, from upstream to midstream and downstream, is the development of better materials, techniques and safe environmental operations. Now it follows a brief review of the recent progress and application in areas significant to petroleum industry. The recent development of nanotechnology is summarized in **Table 1**, which is a slightly modified one presented in [5].

In exploration area, as easily accessible resources continue to shrink, demand will continue to increase new more sophisticated methods for improve field characterization techniques and processes that may lead to enhanced oil recovery. Industry geoscientists believe that substantially more oil and gas could be extracted if their chemical and physical properties of existing reservoirs were improved. Nanotechnology could help to develop new metering techniques with tiny sensors, to provide information about reservoir characteristics, the fluid flow monitoring, the fluid-type recognition, and to design suitable exploitation plans for trapped oil and gas (**Figure 1**) [6]. Better sensor technology would also be used to attain improved temperature and pressure ratings in deep wells and hostile environment [7].

In oil and gas drilling and production, the applications of nanotechnology are in the sector developing new types of smart fluid for improved/enhanced oil recovery, drilling and production [8, 9]. Among these are new nanoformations of polymers, microemulsions, colloidal dispersion gels (CDG), biliquid foams (aphrons).

More recent developments deal with so called nanofluids. These are designed by introducing small volumetric fractions of nanosized solid particles to a liquid phase in order to enhance or improve some of the fluid properties [7]. Nanofluids can be designed to be compatible with reservoir fluid-rock and be environmentally friendly. Such smart fluids will further enhance drilling by adding benefits such as wettability, advanced drag reduction and anti-corrosive coating [8, 10].

Moreover, the most obvious application of nanotechnology, especially for upstream applications, is development of better materials [7, 11]. The oil industry needs strong stable materials in virtually all of its processes. By building up such substances on a nanoscale, it could produce equipment that is lighter, more resistant and stronger, such as weight reduction of offshore platforms, energy-efficient transportation vessels, and better performing drilling parts.

Table 1. Possible application of micro- and nanotechnologies in petroleum industry.

Area	Current and Potential Application	Nanotech solutions
Exploration	<ul style="list-style-type: none"> - Detecting oil deposits in wells - Less invasive methods of exploration remote sensing - Methods to “sniff” for new pockets of oil - Enhanced resolution for subsurface imaging and computation techniques - Improved temperature and pressure ratings in deep wells and hostile environments - Improve instrumentation for gas adsorption - Improve 1, 2, 3 and 4-D seismic resolution 	Nanosensors and imaging
Reservoir management	<ul style="list-style-type: none"> - Enhanced remote imaging, real-time continuous monitoring of flow-rate, pressure and other parameters during production, wireless telemetry, in situ chemical sensing - Accurate early warning detection and location of leaks (preventing environmental hazards) 	Nanosensors
	<ul style="list-style-type: none"> - Improved sand exclusion and mobility of injectant - Controlled agglomeration of particles - Ability to capture and store CO₂ 	Nanomembranes
	<ul style="list-style-type: none"> - Improved stability and pressure integrity and heat transfer efficiency - Ability to minimize damage to formation of offshore platforms, reduce their weight - Requirement, and increase their sturdiness 	Nanomaterials, fluids and coatings
Drilling	<ul style="list-style-type: none"> - Improved structural integrity of the rubber materials in harsh and deepwater conditions - Enhanced the effectiveness and longevity of drilling components, making cheaper, lighter and stronger pipes and drill bits - Improved wellbore stability - Extend lifetime of equipment with corrosion resistance, adhesion enhancement and wear resistance - Improved strength-to-weight ratio for an expanding range of geological settings - Expandable tubules for deeper wells without needing to telescope the well, or casingless wells - Improved cement integrity-light density and high strength, hole quality and well placement, hermetic seals - Innovative drill engines that can be sent deep into the shaft; improved elastomers; - Ability to prevent bio-fouling 	Nanomaterials and coatings
	<ul style="list-style-type: none"> - Improved drilling fluids and thermal conductivity - Removal of toxic metals (mercury, cadmium, lead) - Ability to prevent drilling mud invasion, separation mud filtrate and formation water - Ability to reduce pipe sticking problems - Removal of hydrogen sulfide 	Nanofluids and nanomembranes
Production	<ul style="list-style-type: none"> - In situ sensing and control, monitoring of stresses in real-time - Ability to direct fracturing and withstand high temperature to go deep into challenging resources of wellbore deep reading of oil-water interface - Chemical detection with no active components downhole - Enhanced measurements in the borehole (pressure, temperature, composition, conductivity) - Accurate detection and location of leaks (pipeline, downhole) 	Nanosensors

	<ul style="list-style-type: none"> – Improved understanding of matrix, fracture, fluid properties and production-related change – Adsorption and gasification of asphaltenes 	
	<ul style="list-style-type: none"> – Increase wear resistance – Self-healing materials – Pressure integrity, improved robustness – Enhanced hydro-phobic or hydrophilic behavior for water flood applications 	Nanomaterials and coating
	<ul style="list-style-type: none"> – Improved water filtration (for industrial, agricultural, and potable use) – Filtration of impurities from heavy oil and tight gas – Desulfurization, inhibiting H₂S producing bacteria – Cost-effective CO₂ sequestration – Sand exclusion – Effective water-shutoff – Scale/wax removal – Easy separation of oil/water emulsion on the surface 	Nanomembranes
	<ul style="list-style-type: none"> – High-strength/ lightweight propellants – Environmentally friendly fluids – Enhanced oil recovery: enhanced fluid viscosity and molecular modification – Improved production rates and water disposition – Reversible/reusable swell labels – Ability to manipulate the interfacial characteristics of rock-fluids relationship – Reversible a controllable making and breaking of emulsion or foam – Improved combustion and enhanced prevention of fouling and corrosion 	Nanofluids
Refining and processing	<ul style="list-style-type: none"> – Improved the octane rating of gasoline – Increased refining capacity and speed. Better insulation and separation materials – Efficient conversion of hydrocarbons and refining efficiency (including extra heavy and sour crude oils) into clean transportation fuels 	Nanomembranes and nanocatalysts
	<ul style="list-style-type: none"> – Improved monitoring during oil refining 	Nanosensors
Petrochemical and gas processing	<ul style="list-style-type: none"> – Reduced membrane surface area, smaller foot print – Low weight and space requirement – Low energy cost – Upgrading low-quality natural-gas – Improved petrochemical waste water – Bio-fouling resistance – Efficient conversion of hydrocarbons – Removal of volatile organic compounds (VOCS) – Removal of CO₂ in land fill gas recovery process 	Nanomaterials and nanomembranes

Nanotechnology has made substantial contributions to refinery industry during the last two decades. The development of mesoporous catalyst materials such as MCM-41 has significantly change downstream refining. Nano-catalysis may offer a solution for on-site upgrading of bitumen and heavy crude oil [4], because of their high density and viscosity, it is difficult to handle and transport these chemicals to locations where they can be converted into valuable products.

In petrochemical and gas industry, emerging nanotechnology has opened the door to the development of new generation of nanomembranes for enhanced separation of gas streams and removal of impurities from oil [5, 12, 13]. Among the most nanomembranes, polyimide / silica materials have received the most attention for gas permeation studies [14]. The range of

applications covers the supply of pure or enriched gases such as the N_2 and O_2 from air, the separation of acid gases such as CO_2 and H_2S , and the separation of H_2 in the petrochemical and chemical industries. Another area of application could be in the waste water treatment from petroleum. More recently, it has reported as a new concept, thin film nanocomposite membrane technology may offer new degree of freedom in tailoring Reverse Osmosis (RO) membrane separation performance and material properties [15].

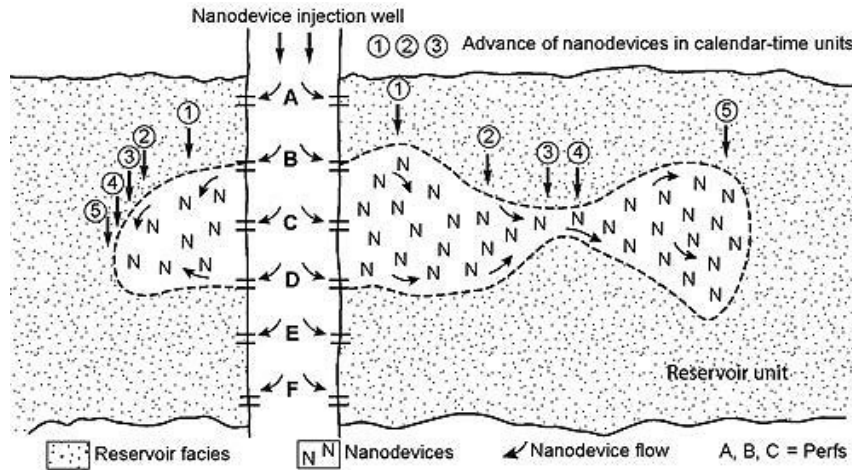


Figure 1. One concept for use of nanotechnology in reservoir characterization.

Nanodevices (N) are injected in perfs A through F and move through a reservoir. At calendar-delay times of 1, 2, 3, 4 and 5 time intervals, spatial distribution of the nanodevices is measured by EM or seismic methods to determine their XYZ coordinates, allowing inferences to be made about fluid-flowpaths, compartment boundaries and reservoir connectivity [6].

The effect of various nanomaterials on the petro environment is hotly debated in nanotechnology and environmental research [16]. Recently zinc oxide nanoparticles were developed for removal of hydrogen sulfide from water based drilling mud to reduce environmental pollution and protect the health of drilling worker [17].

From above consideration, it is obvious that there is a strong need to develop and implement a long-term strategy in nanoscience technology education and research in order to enhance the current traditional petroleum engineering programs.

3. Conclusions and future directions

The topic outlined in this paper is a major portion of fossil based energy spectrum that is in use today benefit from nanotechnology. It is foregone conclusion that nanotechnology will play a major part in increasing the efficiencies of present day hydrocarbon resources. The application of this new emerging technology in nearly all stages of exploration-production process, generate a new need in the education system. How to embrace nanotechnology in petroleum engineering education is a challenge for the engineering educator, in which he should develop the new content and new teaching and learning tools for nanotechnology education in order to prepare the new generation of engineering workplace for the emerging nanoscale technology. Undergraduate petroleum engineering majors need a comprehensive education that includes nanotechnology in order to successfully navigate the challenges of the

21th century. Students need an interdisciplinary education in the basic science and engineering as well, as understanding of the relationships of these fields with nanotechnology. Universities can help to overcome these new challenges by providing petroleum geosciences and engineering curricula and special training courses for the oil and gas industry. In this respect, the cooperation between industry and academia is crucial.

References

1. R. Krishnomoori. Extracting the benefits of nano-technology for oil industry. *J. Petrol. Technol.*, 24 – 26 November 2006.
2. M. C. Roco. Brooder societal issues of nanotechnology. *J. Nanoparticle Res.*, 2003, 5, 3/4, 1818-1819.
3. I. N. Evdokimov, N. Yu. Eliseev, A. P. V. Lose, M. A. Novikov. Emerging Petroleum-Oriented Nanotechnologies for Reservoir Engineering. SPE 102060.
4. J. Y. Ying, T. Sun. Research needs assessment on nanostructured catalysis. *J. Electroceram.*, 1997, 1, 3, 219-238.
5. X. King, M. M. Ohadi. Application of micro- and nanotechnologies in the oil and gas industry – An overview of the recent progress. In: *Int. Petrol. Conf.*, Abu Duabi, UAE, 14 November 2010. SPE 13821341.
6. B. Hardage. In: *Possible Nanotechnology Applications in Petroleum Reservoirs, Search and Discovery*. Article 40396, March 2009.
7. N. Nabhani, M. Emami, T. A. D. Moghadam. Application of nanotechnology and nanomaterials in oil and gas industry. *AIP Conf. Proc.*, 2011, 1415, 128-131.
8. M. K. Chandhury. Complex fluids: Spread the word about nanofluids. *Nature*, 2003, 423, 131-132.
9. P. L. J. Zitha. Smart fluids in oil field, exploration and production. *Oil & Gas Rev.*, 2008, 66-68.
10. S. Singh, A. Ramadan. Vital role of nanopolymers in drilling and stimulations fluid applications. SPE 130413, September 2010.
11. S. Mokhatab, M. R. Islam. Application on nanotechnology in oil and gas E & P *J. Petrol. Technol.*, April 2006.
12. S. P. Nunes, K. V. Pernemann. *Membrane Technology in the Chemical Industry*. 2001, Wiley.
13. N. Nabhani, F. Sotude. Application and development of nanocomposite membranes in gas separation. In: *Int. Conf. Nanotechnology for the Benefits of Mankind*, KhonKaen, Thailand, 9 – 11 April 2012.
14. N. Nabhani. Application of nanotechnology in oil and gas drilling industry. In: *Nano Conf.*, Brno, Czech Republic, 23 – 25 October 2012.
15. B. H. Jeong, E. M. V. Hock, Y. Yan, G. Hurwitz, A. K. Ghosh, A. Jawar. Interfacial Polymerization of thin film nanocomposites: A new concept for reverse osmosis membranes. *J. Membr. Sci.*, 2007, 294, 1-7.
16. S. Chan-Remillard, D. Kerr, L. Marques. Application of Nanotechnology within the Oil and Gas Industry, *Exploration & Production*, 2010, 8, 2.
17. M. A. Sayyadnejad, H. R. Ghaffarian, M. Saeidi. Removal of hydrogen sulphide by zinc oxide nanoparticles in drilling fluid. *Int. J. Environ. Sci. & Technol.*, 2008, 5, 4, 565-569.

SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES USING *VITEX* LEAVES EXTRACTS

I. Laguta, T. Fesenko, O. Stavinskaya, P. Kuzema

Department of Surface Physics & Chemistry of Nanosystems
O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry
National Academy of Sciences of Ukraine
Kyiv, Ukraine
icvmtt34@gmail.com

Accepted October 21, 2016

Abstract

The extracts from the leaves of plants of three species of *Vitex* genus (*Vitex cannabifolia*, *Vitex agnus-castus*, *Vitex negundo*) were obtained, the total phenol index of the extracts and their flavonoids contents were determined. The extracts composition was studied by means of LDI MS method; phenolic antioxidants / reducing agents, including flavonoids, were found to be the main extract components; mono- and disaccharides as well as terpenes / terpenoids are also present in the extracts. It has been shown that all the extracts have high content of phenolic compounds and demonstrate significant activity in the synthesis of silver nanoparticles, upon this the *Vitex negundo* extract with the largest total phenols contents demonstrates the highest activity in the silver ions reduction.

1. Introduction

Recently, green synthesis of metal nanoparticles (NPs) using plant constituents and extracts has attracted a great attention [1]. Metal NPs are known to be the promising materials for electronics, material science, physics, catalysis, biology, medicine. Use of plants extract for NPs production provides the synthesis with beneficial requirements: mild temperature and pH, non-toxic and cheap reducing / stabilizing agents. This is due to availability of large amount of bioactive substances in the plants extracts possessing high redox potential and acting as NPs reducing agents and stabilizers.

The variety of plants has been used for metal NPs green synthesis. For example, metal NPs were synthesized using extracts of *Pelargonium graveolens* [2], *Cymbopogon flexuosus* [3], *Azadirachta indica* [4], *Aloe barbadensis* [5], *Plumbago zeylanica* [6]. The extracts of twenty-four kinds of randomly selected plant leaves were used to produce gold NPs [7]. Silver nanoparticles (AgNPs) were synthesized using leaves of *Stevia rebaudiana*, *Carica papaya*, *Murraya koenigii* and *Morinda tinctoria* [8 – 11], banana peel [12], stem and root of *Ocimum sanctum* [13], etc. Phenols, flavonoids, reducing sugars, as well as terpenoids, alkaloids, and proteins [7, 14] are considered as plant extract components responsible for metal ions reduction and NPs formation. According to some reports [7], phenolic antioxidants, in particular, flavonoids play the main role in NPs synthesis.

In our work we synthesized AgNPs colloids using the extracts of *Vitex* genus plants. In the previous work devoted to screening of plants – potential sources of efficient antioxidants/reducing agents we have found that the extracts from the *Vitex* leaves possess high antioxidant / reducing properties and they are the promising raw materials for antioxidant

extraction. The subject of the present study is the additional investigation of three *Vitex* species extracts and study of the possibility to use the extracts as reducing agents in green synthesis of AgNPs.

2. Experimental

Three species of *Vitex* plants (*Vitex cannabifolia*, *Vitex agnus-castus*, *Vitex negundo*) were used in the experiments. The biologically active substances were extracted from the leaves with 70 % ethanol solution, according to the procedure described in [15]. 100 ml of 70 % ethanol was added to 1 g of finely chopped leaves, after that the mixtures were placed into steam bath for 30 min. After cooling, the extract was adjusted to the initial volume and filtered.

The total concentration of phenolic antioxidant / reducing agents in the extracts was evaluated by using the Folin–Ciocalteu method. To measure the total phenol index [16], 11.5 ml of water, 5 ml of 20 % sodium carbonate solution, 1.25 ml of Folin–Ciocalteu agent (Merck) and 6.25 ml of water were consecutively added to 1 ml of extract. The solution was stirred for 30 min, then the absorbance at 750 nm was measured, and the total phenol index was calculated in accordance with the protocol [16]. By comparison of the obtained values of phenol index of the extracts with the corresponding data for ascorbic acid (total phenol index for the 0.5 mM solution of ascorbic acid was equal to 1, [17]), the equivalent concentration of the antioxidant in solutions was estimated.

To determine the total content of flavonoids, we used the method based on the ability of the compounds to form a colored complex with aluminum chloride. 1 ml of extract, prepared as described above, was placed in volumetric flask, 5 ml of 2 % solution of AlCl_3 (Sigma–Aldrich) in 95 % ethanol was added into the glass, and then 95 % ethanol was added to reach a volume of 25 ml. The mixture was stirred for 30 min and the optical density of the solution at 410 nm was measured. To prepare a blank solution, 0.1 ml of concentrated acetic acid was added to 1 ml of extract, followed by the dilution of the mixture by 95 % ethanol to the total volume of 25 ml. To prepare reference samples, the rutin (Sigma–Aldrich) solutions of different concentrations were prepared, using 95 % ethanol as a solvent [18]. Total content of flavonoids was expressed as the equivalent weight of rutin per 1 g of dried leaves.

Qualitative analysis of extracts composition was performed by means of laser desorption / ionization time-of-flight mass spectrometry (LDI MS). Mass spectra were recorded in positive and negative-ion extraction mode on Autoflex II mass spectrometer (Bruker Daltonics Inc., Germany) equipped with a nitrogen laser (337 nm). The samples were ionized in the pulse mode: pulse length 3 ns, frequency 20 Hz; maximum energy 65 mJ. Spectra were recorded in the reflection mode using a delayed extraction of 20 ns and accelerating voltage 20 keV. The resulting mass spectra were the sum of 100 individual spectra.

To produce AgNPs, 9 ml of 1 mM AgNO_3 (Merck) aqueous solution were added to 1 ml of extract. The Extract / AgNO_3 reaction mixture was stirred for 3 h at temperature of 40 °C, then the solution was cooled to room temperature and stored for still 3 days, with the UV spectra of the colloid being periodically recorded. For all the Extract / AgNO_3 reaction mixtures, the color of the mixtures change from yellow to brown, which indicates the formation of AgNPs, was observed in about 1 h after beginning of the reaction.

UV / Vis spectra of plant extracts and AgNPs colloids were recorded on a Perkin Elmer Lambda 35 UV / Vis double beam Spectrophotometer at 25 °C in the wavelength range of 200 – 800 nm. Scanning speed was 480 nm/min, path length of cuvette (Perkin–Elmer) was 10 mm.

3. Results and discussions

The data characterizing the antioxidant / reducing properties of the extracts from the *Vitex* leaves (the values of the total phenol index and the equivalent concentration of ascorbic acid) as well as the data on the flavonoid content in the plant leaves are presented in **Table 1**. As one can see from the data, all the extracts contain high amounts of phenols and flavonoids. The largest values of phenol index and, accordingly, the highest equivalent concentration of ascorbic acid is observed for *Vitex negundo* leaves extracts; the total amount of phenols in the extracts of *Vitex cannabifolia* and *Vitex agnus-castus* is practically the same. The highest flavonoids content is registered in the extract of *Vitex agnus-castus* while in the extracts of *Vitex negundo* and *Vitex cannabifolia* the flavonoids content is close to each other.

Table 1. Content of phenolic antioxidants in the *Vitex* leaves and extracts.

Raw materials used for extract preparation	Total phenol index	Equivalent concentration of ascorbic acid in extract, mmole/L	Content of flavonoids per 1 g of dried leaves, %
Leaves of <i>Vitex cannabifolia</i>	15.0	7.5	1.2
Leaves of <i>Vitex agnus-castus</i>	14.8	7.4	1.5
Leaves of <i>Vitex negundo</i>	25.0	12.5	1.2

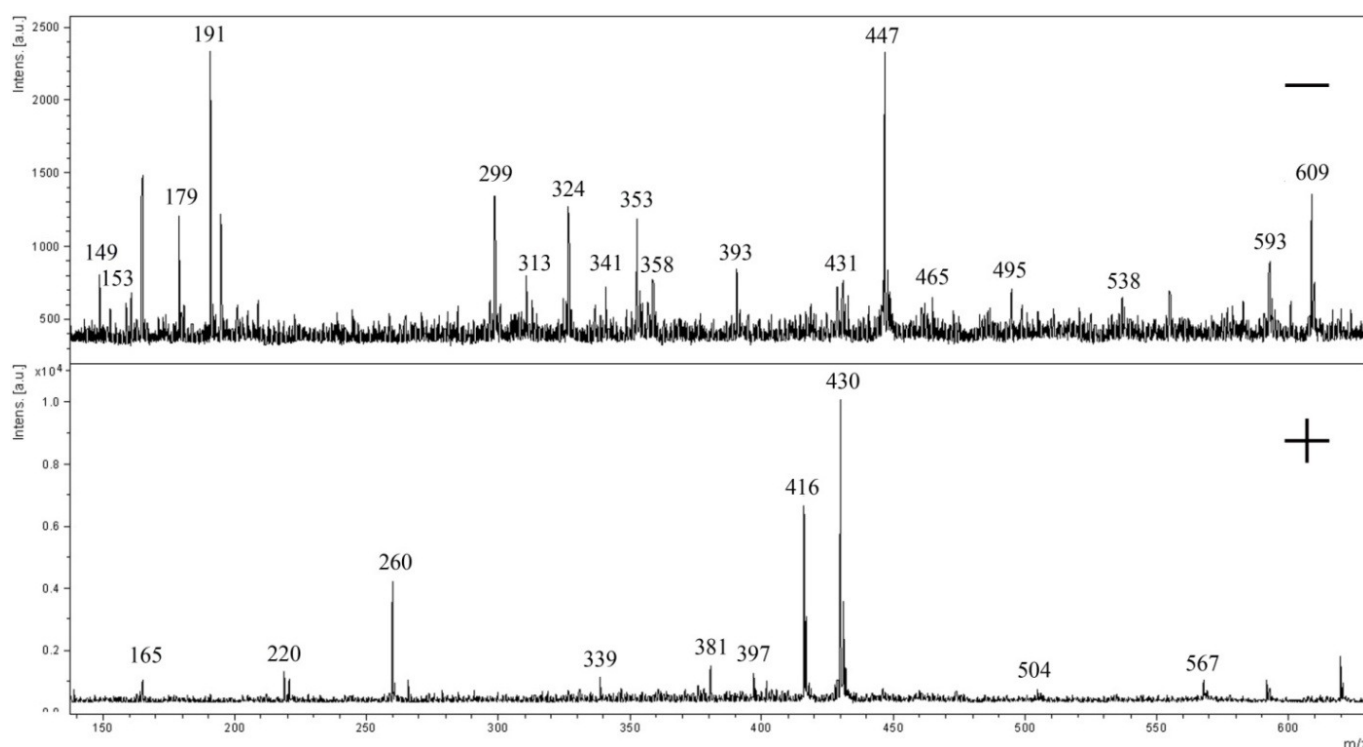


Figure 1. Fragments of negative (-) and positive (+) ion mode of LDI mass spectra of *Vitex negundo* extract.

The data on the extracts studies using LDI MS method is presented in **Figure 1** and in **Table 2**. The fragments of mass spectra in positive and negative modes are given. The possible interpretation of all the identified signals is presented in **Table 2**; for signals attribution, the literature data [19 – 23] was used, which confirms the availability of the given compounds in *Vitex* extracts.

Table 2. The most abundant ions in the negative and positive mode of mass spectra of *Vitex* extracts.

<i>m/z</i>	Compound, ion	<i>m/z</i>	Compound, ion
133 ⁻	Cinnamyl alcohol, [M-H] ⁻	379 ⁺	Vitexilactone, [M+H] ⁺
139 ⁺	Hydroxybenzoicacid, [M+H] ⁺	381 ⁺	Lactose/Cellobiose/Maltose/Sucrose, [M+K] ⁺
149 ⁻	Ribose/Xylose, [M-H] ⁻	393 ⁻	Acetoxy-dihydroxy-labdenolide,[M-H] ⁻
149 ⁻	Carvacrol, [M-H] ⁻	397 ⁺	Casticin, [M+Na] ⁺
153 ⁻	Terpinenol, [M-H] ⁻	399 ⁺	Mussaenosidic acid, [M+Na] ⁺
153 ⁻	Dihydroxybenzoicacid, [M-H] ⁻	401 ⁺	Acetoxy-hydroxy-labdenolide, [M+Na] ⁺
165 ⁺	Eugenol, [M+H] ⁺	401 ⁺	Campesterol, M ⁺
165 ⁺	Hydroxycinnamicacid, [M+H] ⁺	416 ⁺	Methylenedioxy-pentamethoxyflavone, M ⁺
179 ⁻	Glucose/galactose/fructose, [M-H] ⁻	416 ⁺	Sitosterol, [M+H] ⁺
179 ⁻	Caffeic acid , [M-H] ⁻	429 ⁺	Vitetrifolin D, [M+Na] ⁺
191 ⁻	Citric acid, [M-H] ⁻	429 ⁺	Friedelind, [M+H] ⁺
191 ⁻	Scopoletin, [M-H] ⁻	430 ⁺	Tocopherol, M ⁺
219 ⁺	Caryophylleneoxide, [M-H] ⁺	431 ⁻	Vitexin/Isovitexin, [M-H] ⁻
220 ⁺	Spathulenol, M ⁺	447 ⁻	Orientin/Isorientin, [M-H] ⁻
260 ⁺	Cadinol, [M-H+K] ⁺	447 ⁻	Cynaroside, [M-H] ⁻
299 ⁻	Trihydroxydimethoxyflavone, [M-H] ⁻	461 ⁻	Salviaplebeiaside, [M-H] ⁻
313 ⁻	Dihydroxydimethoxyflavone,[M-H] ⁻	463 ⁻	Isoquercitrin, [M-H] ⁻
324 ⁻	Vitexcarpan, M ⁻	465 ⁻	Agnuside, [M-H] ⁻
339 ⁺	Persicogenin, [M+Na] ⁺	495 ⁻	Hydroxybenzoylmussaenosidicacid, [M-H] ⁻
339 ⁺	Isorhamnetin, [M+Na] ⁺	504 ⁺	Cannabifolin B, [M+H] ⁺
339 ⁺	Coumaroylquinic acid, [M+H] ⁺	538 ⁻	Caffeoylmussaenosidic acid, [M-H] ⁻
341 ⁻	Myzodendrone, [M-H] ⁻	567 ⁺	Agnucastosid B, [M+Na] ⁺
341 ⁻	Dicaffeic acid, [M-H] ⁻	593 ⁻	Vicenin-2, [M-H] ⁻
341 ⁻	Lactose/cellobiose/maltose/sucrose, [M-H] ⁻	593 ⁻	Nicotiflorin, [M-H] ⁻
353 ⁻	Chlorogenic acid, [M-H] ⁻	593 ⁻	Flavosativaside, [M-H] ⁻
358 ⁻	Hydroxytetramethoxyflavone, M ⁻	609 ⁻	Caffeoylisorientin, [M-H] ⁻
359 ⁻	Chrysosplenol, [M-H] ⁻	609 ⁻	Hesperidine, [M-H] ⁻
359 ⁻	Centaureidin, [M-H] ⁻	609 ⁻	Rutin, [M-H] ⁻
361 ⁻	Rotundifuran, [M-H] ⁻		

As one can see from the **Figure 1**, the most intensive signals in the mass spectra are due to compounds related to phenolic antioxidants and, in particular, to flavonoids. Thus, intensive signals at $m/z = 299$, 324, 447, and 609 in the negative mode and at $m/z = 416$ in the positive mode may be attributed to such flavonoids as trihydroxydimethoxyflavone, vitexcarpan, orientin / isorientin / cynaroside, caffeoylisorientin / hesperidine / rutin and methylenedioxy-pentamethoxyflavone, respectively. Intensive signals at $m/z = 179$, 191, 353 in the negative mode and very intensive peak at $m/z = 430$ in the positive mode correspond to the following phenolic antioxidants: caffeic acid; scopoletin; chlorogenic acid and tocopherol. All these compounds are active reducing agents, and they probably participate in NPs synthesis. Other peaks related to phenolic antioxidants / reducing agents are peaks at $m/z = 313$ (dihydroxydimethoxyflavone), 341 (dicaffeic acid), 358 (hydroxytetramethoxyflavone), 431 (vitexin / isovitexin), 593 (vicenin-2 / nicotiflorin / flavosativaside) in negative spectra and at $m/z = 165$ (eugenol / hydroxycinnamic acid), 339 (persicogenin / isorhamnetin /

coumaroylquinic acid), 397 (casticin) in positive spectra. The peak at $m/z = 149$ may be related to ribose / xylose monosaccharides, the one at $m/z = 179$ may be due to not only caffeic acid, but also to glucose / galactose / fructose and the peak at $m/z = 341$ – not only to dicaffeic acid but also to such disaccharides as lactose / cellobiose / maltose / sucrose. All monosaccharides and some of disaccharides are the reducing sugars and, in general, may contribute to metal ions reduction and NPs formation [7, 14]. Other two classes of compounds represented in the spectra of *Vitex* extracts are terpenes and terpenoids (peaks at $m/z = 149, 153, 341, 361, 393, 465, 495, 538$ in the negative mode spectra and at $m/z = 219, 220, 260, 379, 401, 429, 504, 567$ in the positive mode spectra; see **Table 1** for the signals references). According to the literature data, these compounds are commonly present in *Vitex* extracts [24 – 27], they possess reducing properties [27] and can play the certain role in NPs synthesis, as well.

The extracts of all three *Vitex* plants really demonstrated significant activity in AgNPs synthesis. **Figure 2** gives the UV spectra for Extract of *Vitex negundo* / AgNO₃ reaction mixtures in different time after beginning of the reaction. As one can see from the **Figure 2**, the spectra include the absorbance band with the maximum at around 450 nm, which is characteristic of AgNPs plasmon resonance. **Figure 3** gives the absorbance at the maximum of the band versus time of the reaction for all *Vitex* extracts.

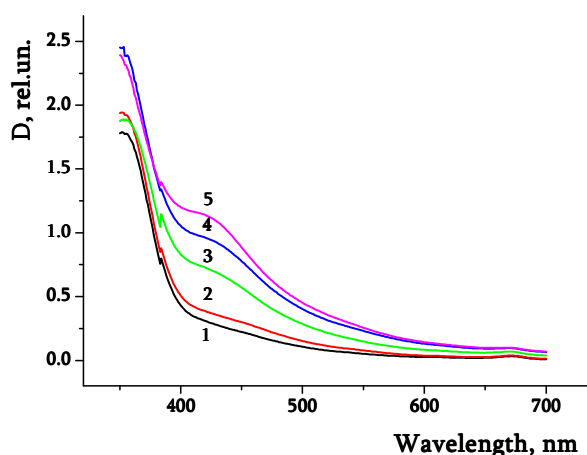


Figure 2. UV spectra of extract of *Vitex negundo* / AgNO₃ reaction mixture. Time of reaction: (1) 1, (2) 2, (3) 3 h, (4) 1, (5) 2, and (6) 3 days.

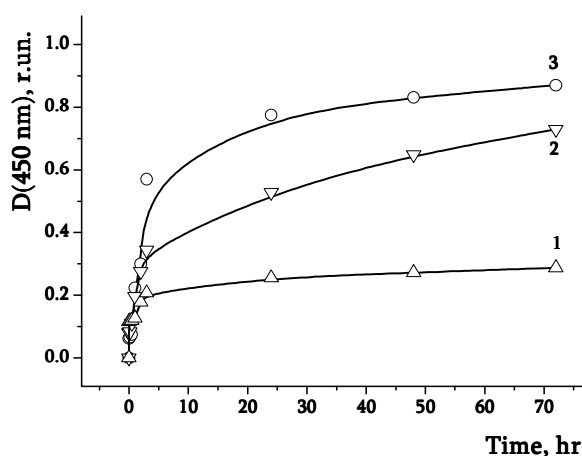


Figure 3. Absorbance at 450 nm versus time of reaction. 1 – extract of *Vitex cannabifolia* / AgNO₃; 2 – extract of *Vitex agnus-castus* / AgNO₃; and 3 – extract of *Vitex negundo* / AgNO₃.

As one can see from the **Figure 3**, the highest activity in the reaction of Ag⁺ ions reduction demonstrates the extract of *Vitex negundo* with the largest phenol index. Upon this, the qualitative composition of the reducing agents apparently also matters: at practically the same total phenol contents in the extracts of *Vitex agnus-castus* and *Vitex cannabifolia*, the extract of *Vitex agnus-castus* with higher flavonoids part demonstrates significantly higher activity in NPs synthesis (compare the curves 1 and 2). As it was stated above, flavonoids are very active reducing agents [28] and are considered by some authors [7] as plant extract components playing the main role in NPs synthesis.

4. Conclusions

The data obtained indicate that the extracts of *Vitex cannabifolia*, *Vitex agnus-castus*, *Vitex negundo* contain the high amounts of the antioxidants / reducing agents and demonstrate high activity in the synthesis of silver nanoparticles. The most intensive signals in LDI MS spectra of *Vitex* extracts correspond to such phenolic compounds as trihydroxydimethoxyflavone, vitexcarpan, orientin / isoorientin / cynaroside, caffeoylisoorientin / hesperidine / rutin, methylenedioxy-pentamethoxyflavone, caffeic acid, scopoletin, chlorogenic acid, and tocopherol. It has been found that the activity of various extracts in Ag⁺ ions reduction correlate with the concentration of phenolic antioxidants / reducing agents and depend on the nature of these compounds. Extract from *Vitex negundo* leaves with the highest total phenol content was found to be the most effective one in AgNPs synthesis. The work now is in progress to investigate the correlation between the content of various phytoconstituents in *Vitex* extracts and the extracts activity in AgNPs synthesis.

Acknowledgements

Authors are grateful to N. Levchik, O. Dzijuba, the employees of M. M. Gryshko National Botanic Garden of NAS of Ukraine, for *Vitex* extracts.

References

1. S. Iravani. Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chem.*, 2011, 13, 2638-2650.
2. S. S. Shankar, A. Ahmad, M. Sastry. Geranium leaf assisted biosynthesis of silver nanoparticles. *Biotechnol. Prog.*, 2003, 19, 1627-1631.
3. S. S. Shankar, A. Ahmad, R. Pasricha, M. Sastry. Bioreduction of chloroaurate ions by geranium leaves and its endophytic fungus yields gold nanoparticles of different shapes. *J. Mater. Chem.*, 2003, 13, 7, 1822-1826.
4. S. S. Shankar, A. Rai, A. Ahmad, M. Sastry. Rapid synthesis of Au, Ag, and bimetallic Au core-Ag shell nanoparticles using *Neem* (*Azadirachta indica*) leaf broth. *J. Colloid. Interface. Sci.*, 2004, 275, 2, 496-502.
5. S. Maensiri, P. Laokul, J. Klinkaewnarong, S. Prokha, V. Promark, S. Seraphin. Indium oxide (In₂O₃) nanoparticles using *Aloe vera* plant extract: Synthesis and optical properties. *Optoelectr. & Adv. Mater.*, 2008, 2, 161-165.

6. S. Ghosh, R. J. S. Kumar, S. Khade, P. Vashisth, T. Kale, S. Chopade, V. Pruthi, G. Kundu, J. R. Bellare, B. A. Chopade. Rapid efficient synthesis and characterization of silver, gold, and bimetallic nanoparticles from the medicinal plant *Plumbago zeylanica* and their application in biofilm control. *Int. J. Nanomed.*, 2014, 9, 2635-2653.
7. Y. Zhou, W. Lin, J. Huang, W. Wang, Y. Gao, L. Lin, Q. Li, L. Lin, M. Du. Biosynthesis of gold nanoparticles by foliar broths: Roles of biocompounds and other attributes of the extracts. *Nanoscale Res. Lett.*, 2010, 5, 1351-1359.
8. M. Yilmaz, H. Turkdemir, M. A. Kilic, E. Bayram, A. Cicek, A. Mete, B. Ulug. Biosynthesis of silver nanoparticles using leaves of *Stevia rebaudiana*. *Mater. Chem. Phys.*, 2011, 130, 1195-1202.
9. R. R. Banala, V. B. Nagati, P. R. Karnati. Green synthesis and characterization of *Carica papaya* leaf extract coated silver nanoparticles through X-ray diffraction, electron microscopy and evaluation of bactericidal properties. *Saudi J. Biol. Sci.*, 2015, 22, 637-644.
10. L. Christensen, S. Vivekanandhan, M. Misra, A. K. Mohanty. Biosynthesis of silver nanoparticles using *Murraya koenigii* (curry leaf): An investigation on the effect of broth concentration in reduction mechanism and particle size. *Adv. Mater. Lett.*, 2011, 2, 429-434.
11. R. K. Kumar, N. Nattuthurai, P. Gopinath, T. Mariappan. Biosynthesis of silver nanoparticles from *Morinda tinctoria* leaf extract and their larvicidal activity against *Aedes aegypti* linnaeus 1762. *J. Nanomed. & Nanotechnol.*, 2014, 5, 242 (1-5).
12. H. M. M. Ibrahim. Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using banana peel extract and their antimicrobial activity against representative microorganisms. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*, 2015, 8, 265-275.
13. N. Ahmad, S. Sharmab, M. K. Alam, V. N. Singh, S. F. Shamsi, B. R. Mehta. Rapid synthesis of silver nanoparticles using dried medicinal plant of basil. *Colloids Surf. B*, 2010, 81, 81-86.
14. V. V. Makarov, A. J. Love, O. V. Sinitsyna, S. S. Makarova, I. V. Yaminsky, M. E. Taliansky, N. O. Kalinina. "Green" nanotechnologies: Synthesis of metal nanoparticles using plants. *Acta Naturae*, 2014, 6, 1, 35-44.
15. M. N. Komarova, L. A. Nikolaeva, V. G. Regir. *Phytochemical Analysis of Medicinal Plants: Quidelines for Laboratory Studies*. 1998, Saint-Petersburg, State Phys.-Chem.-Pharmaceutical Acad., 60 pp.
16. M. Alonso, C. Domianguuez, D. Guillelan, C. G. Barroso. Determination of antioxidant power of red and white wines by a new electrochemical method and its correlation with polyphenolic content. *J. Agric. Food Chem.*, 2002, 50, 3112-3115.
17. O. M. Stavinskaya, P. O. Kuzema, I. V. Laguta, E. M. Pakhlov, O. O. Kazakova, T. V. Chernyavskaya. Interaction of ascorbic acid with hydrophilic-hydrophobic silicas. *Ann. Univ. Mariae Curie-Sklodowska*, 2007, 62, 124-135.
18. V. Yu. Andreeva, G. I. Kalinkina. Development of the method of quantitative determination of flavonides in a cuffline of ordinary *Alchemilla vulgaris* L.S.L. *Plant Raw Mater.*, 2000, 1, 85-88.
19. C. Hirobe, Z. S. Qiao, K. Takeya, H. Itokawa. Cytotoxic flavonoids from *Vitex agnus-castus*. *Phytochem.*, 1997, 46, 3, 521-524.

20. W. X. Li, C. B. Cui, B. Cai, H. Y. Wang, X. S. Yao. Flavonoids from *Vitex trifolia* L.. inhibit cell cycle progression at G2/M phase and induce apoptosis in mammalian cancer cells. *J. Asian Nat. Products Res.*, 2005, 7, 4, 615-626.
21. L. B. Ahmad, S. Azam, S. Bashir, A. Adhikari, M. I. Choudhary. Biological activities of a new compound isolated from the aerial parts of *Vitex agnus-castus*. *African J. Biotechnol.*, 2010, 9, 53, 9063-9069.
22. A. Kuruuzum-Uz, Z. Guvenalp, K. Stroch, L. O. Demirezer, A. Z. Fabad. Antioxidant potency of flavonoids from *Vitex agnus-castus* L. growing in Turkey. *J. Pharm. Sci.*, 2008, 33, 11-16.
23. A. Rani, A. Sharma. The genus *Vitex*: A review. *Pharmacol. Rev.*, 2013, 7, 14, 188-198.
24. J. L. Yao, S. M. Fang, R. Liu, M. B. Oppong, E.W. Liu, G.W. Fan, H. Zhang. A review on the terpenes from genus *Vitex*. *Molecules*, 2016, 21, 9, 1179 (1-20).
25. M. Ono, M. Yamamoto, T. Yanaka, Y. Ito, T. Nohara. Ten new labdane-type diterpenes from the fruit of *Vitex rotundifolia*. *Chem. Pharm. Bull.*, 2001, 49, 1, 82-86.
26. M. A. Arai, T. Fujimatsu, K. Uchida, S. K. Sadhu, F. Ahmed, M. Ishibashi. Hh signaling inhibitors from *Vitex negundo*; naturally occurring inhibitors of the GLI1-DNA complex. *Mole. Bio Syst.*, 2013, 9, 5, 1012-1018.
27. A. K. Meena, U. S. Niranjana, M. M. Rao, M. M. Padhi, R. Babu. A review of the important chemical constituents and medicinal uses of *Vitex* genus. *Asian J. Trad. Med.*, 2011, 6, 2, 54-60.
28. C. A. Rice-Evans, N. J. Miller, G. Paganga. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Radical Bio Med.*, 1996, 20, 7933-7956.

СКОЛЬЗЯЩИЙ АДГЕЗИОННЫЙ КОНТАКТ ШЕРОХОВАТЫХ УПРУГИХ ТЕЛ

Б. А. Галанов, И. К. Валеева

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича
Национальная академия наук Украины
Киев, Украина
valeeva@meta.ua

Принята 30 ноября 2016 года

Аннотация

В работе рассмотрен скользящий контакт упругих шероховатых тел с учетом адгезии. Шероховатость тел моделируется нелинейным слоем Винклера–Фусса. Слой может оказывать сопротивление сжимающим и растягивающим (в случае адгезии) напряжениям. Его механические свойства определяются статистическими теориями адгезии для номинально плоских шероховатых поверхностей. Контакт тел описывается нелинейными граничными интегральными уравнениями с немонотонными операторами, решения которых определяют деформацию шероховатого слоя, номинальные контактные напряжения (нормальные и сдвиговые), номинальные области контакта. Предложенный подход может быть применен к решению контактных задач тел с различной номинальной геометрией. Представлены решения ряда задач скользящего адгезионного контакта и выполнен их анализ. Построены зависимости нормальной и сдвигающей силы, действующей на тела, от их сближения. Представлены и исследованы зависимости между силой трения и силой, нормальной к поверхности скольжения. Дана оценка доли сил адгезии в силе трения.

1. Введение

История законов трения начинается от закона трения Амонтона (1699) $T = \mu P$, в котором сила трения скольжения T пропорциональна нормальной нагрузке P , сжимающей тела, и не зависит от размера тел, а коэффициент трения μ является постоянным для заданной пары материалов. Закон Кулона (1795) предполагает, что сила трения T может быть представлена как сумма $T = A + \mu P$, где постоянная сила A зависит от сцепления поверхностей. Кулон полагал, что сила трения соответствует сдвигающей силе, необходимой для скольжения одного множества неровностей на поверхностях тел по другому. Дерягин (1934) придал молекулярный смысл кулоновской силе A и записал закон трения в форме

$$T = \mu(P + Z), \quad A = \mu Z, \quad (1)$$

где Z – равнодействующая сил молекулярного притяжения между телами. Эту силу он считал зависящей от P и представил в виде $Z = p_0 S$, где S – фактическая площадь контакта поверхностей (зависящая от P) и p_0 – притягивающая сила, действующая на единице площади поверхности S . Сила $Z(P)$ рассматривается как перегрузка, обусловленная адгезией. Сведения о других общих физических аспектах и моделях трения скольжения содержатся в [1].

Б. В. Дерягин [2] отмечал, что основная сложность применения закона (1) связана с определением зависимости $Z(P)$. Можи [3] предложил вариант этой зависимости, основанный на статистических теориях адгезионного контакта номинально плоских шероховатых упругих тел, разработанных Джонсоном, Фуллером и Тейбором [4, 5]. В настоящей работе предлагается модель скользящего адгезионного контакта шероховатых упругих тел с искривленными номинальными поверхностями при двучленном законе трения (1).

2. Граничные уравнения контактной задачи для шероховатых упругих тел с учетом адгезионного взаимодействия их поверхностей

Хорошо известно [3, 4, 6], что контакт двух упругих полупространств, ограниченных номинально плоскими шероховатыми поверхностями, может быть заменен, без ограничения общности, контактом жесткой плоской поверхности и упругого полупространства, которое ограничено некоторой условной шероховатой плоскостью, и имеет приведенный модуль

$$E^* = \left((1-\nu_1^2)/E_1 + (1-\nu_2^2)/E_2 \right)^{-1},$$

где E_1 , E_2 и ν_1 , ν_2 – модули Юнга и коэффициенты Пуассона материалов шероховатых контактирующих тел, соответственно.

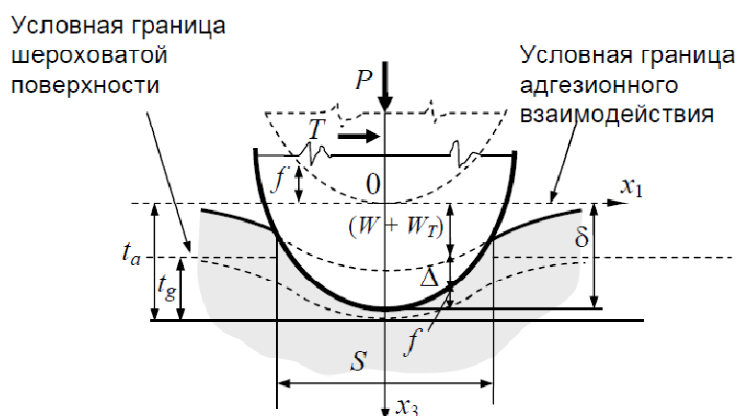


Рисунок 1. Схема индентирования и скольжения гладкого жесткого тела по шероховатому упругому полупространству $x_3 \geq 0$.

Схема индентирования и скольжения гладкого жесткого тела по шероховатому упругому полупространству $x_3 \geq 0$ показана на **Рисунке 1**, где приняты следующие обозначения: P – сила, вдавливающая тело в полупространство; T – касательная сила, вызывающая скольжение вдоль оси x_1 ; δ – сближение контактирующих тел (глубина индентирования); f – зазор между телом и условной границей адгезионного взаимодействия $x_3 = 0$ перед деформацией; W и W_T – нормальные (в направлении оси x_3) упругие перемещения границы полупространства $x_3 = 0$, вызванные силами P и T соответственно; S – номинальная область контакта; t_g – условная геометрическая полутолщина шероховатого слоя; t_a – расстояние между условной границей адгезионного взаимодействия и осью x_3 , $t_a \geq t_g$ (при $d \geq t_a$ взаимодействием контактирующих (условных) тел можно пренебречь), величина t_a зависит от отношения δ_c/σ [3]. Если адгезии нет, то $t_a = t_g$;

Δ – уменьшение (обжатие) шероховатого слоя после деформации, $\Delta \geq 0$ (на **Рисунке 1** величина $(-\Delta)$ является перемещением гладкой плоскости из положения $z = t_a$).

Условия на границе полупространства $z = 0$ имеют следующий вид:

а) внутри номинальной области контакта S :

$$\Delta(\mathbf{x}) + W(\mathbf{x}) + W_T(\mathbf{x}) = \delta - f(\mathbf{x}); \quad \int_S p(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = P; \quad \int_S \tau(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = T; \quad \mathbf{x} = (x_1, x_2) \in S \quad (2)$$

б) вне номинальной области контакта S :

$$W(\mathbf{x}) + W_T(\mathbf{x}) > \delta - f(\mathbf{x}); \quad \Delta(\mathbf{x}) = 0; \quad p(\mathbf{x}) = 0; \quad \tau(\mathbf{x}) = 0; \quad \mathbf{x} = (x_1, x_2) \notin S, \quad (3)$$

где $p(\mathbf{x})$, $\tau(\mathbf{x})$ – контактное давление и распределение касательных усилий в области S соответственно. В (2) и (3) перемещения W и W_T определяются формулами [6]:

$$W(\mathbf{x}) = \theta \int_S K(\mathbf{x}, \mathbf{y}) p(\mathbf{y}) d\mathbf{y}, \quad \theta = (\pi E^*)^{-1};$$

$$W_T(\mathbf{x}) = \beta \theta \int_S L(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \tau(\mathbf{y}) d\mathbf{y}, \quad \mathbf{y} = (y_1, y_2) \in S,$$

где

$$K(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \left[(x_1 - y_1)^2 + (x_2 - y_2)^2 \right]^{-1/2}; \quad L(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = K^2(\mathbf{x}, \mathbf{y})(x_1 - y_1);$$

$$\beta = 0,5 \left[G_2(1 - 2\nu_1) - G_1(1 - 2\nu_2) \right] \left[G_2(1 - \nu_1) + G_1(1 - \nu_2) \right]^{-1},$$

β – параметр Дундурса, $|\beta| \leq 0,5$ [6]; $G_i = 0,5 E_i / (1 + \nu_i)$ – модули сдвига контактирующих тел соответственно. Параметр β указывает на различие упругих постоянных тел.

Контактная задача может быть сведена к исследованию одного уравнения типа Гаммерштейна [7] с параметром δ

$$u(\mathbf{x}) + \theta \int_{\Omega} K(\mathbf{x}, \mathbf{y}) p(u(\mathbf{y})) d\mathbf{y} + \mu \beta \theta \int_{\Omega} L(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \tilde{p}(u(\mathbf{y})) d\mathbf{y} = \delta - f(\mathbf{x}), \quad (4)$$

$$\mathbf{x} = (x_1, x_2), \quad \mathbf{y} = (y_1, y_2) \in \Omega,$$

где $u(\mathbf{x})$, $\mathbf{x} \in \Omega$ – единственная неизвестная функция, Ω – произвольная область, которая содержит номинальную область контакта S , $\tau = \mu \tilde{p}(\Delta)$, μ – коэффициент трения.

Предполагается, что все вершины условных неровностей номинальной плоскости $z = 0$ имеют одинаковый (эффективный) радиус кривизны R и равномерно распределены в плоскости $z = 0$ с плотностью η_s . $R = (1/R_1 + 1/R_2)^{-1}$ – радиус кривизны условных неровностей [6] (R_1 и R_2 – радиусы кривизны неровностей границ исходных упругих полупространств); $w = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$ – удельная работа адгезии. Функция $\varphi_s(z) = (\sigma \sqrt{2\pi})^{-1} \exp(-z^2/2\sigma^2)$ является плотностью вероятности для гауссовского распределения высот вершин неровностей со стандартным отклонением $\sigma = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$ (rms). Здесь σ_1 и σ_2 – стандартные отклонения высот неровностей шероховатых границ исходных полупространств, имеющих гауссовские распределения.

Тогда, в соответствии с [3 – 5], номинальное контактное давление между номинально плоскими шероховатыми поверхностями представляется в виде

$$p_f(d) = \frac{\eta_s P_c}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_{d-\delta_p}^{\infty} g\left(\frac{\delta}{\delta_c}\right) \exp\left(-\frac{z^2}{2\sigma^2}\right) dz = \eta_s P_c p^*, \quad (5)$$

$$\delta = z - d,$$

где $p^* = p/(\eta_s P_c)$ – безразмерное номинальное контактное давление и функциональная зависимость $P_i/P_c = g(\delta_i/\delta_c)$ для отдельной неровности определяется адгезионными теориями гладких упругих тел [3]. δ_p – абсолютная величина минимального перемещения неровности для конкретной рассматриваемой зависимости $P_i/P_c = g(\delta_i/\delta_c)$: $\delta_p = \delta_c$ в JKR (Johnson–Kendall–Roberts) [3, 8] теории контакта, $\delta_p = 0$ в DMT (Derjaguin–Mulle–Tорогов) теории [3, 9]. Величины P_c и δ_c принимаются как характерные масштабы при малых нагрузках P и сближениях δ контактирующих пар. Эти масштабы могут быть выбраны произвольно, используя определяющие параметры E^* , w и R . Принятые здесь величины имеют простой механический смысл в JKR теории: P_c и δ_c являются точными абсолютными величинами силы отрыва и минимальной величины перемещения, соответственно

$$P_c = 1,5\pi wR, \quad \delta_c = 3/4 \left((\pi^2 w^2 R)/(E^{*2}) \right)^{1/3}.$$

Функциональная зависимость $\tilde{p}(\Delta)$ в уравнении (4) описывает распределение в области контакта сдвиговых усилий $\tau = \mu(p+z) \equiv \mu\tilde{p}(\Delta)$ на полупространство и определяется двучленным законом трения (1) при контакте плоских шероховатых поверхностей [3, 7]:

$$\tilde{p}(\Delta) = \begin{cases} \frac{\eta_s P_c}{\sqrt{3}} \left(\frac{\sigma}{\delta_c} \right)^{3/2} F_{3/2}(d^*), & \Delta > 0 \\ 0, & \Delta \leq 0 \end{cases} = \eta_s P_c \tilde{p}^*, \quad d^* = \frac{t_a - \Delta}{\sigma} \quad (6)$$

где $F_n(d^*) = \int_0^\infty t^n \exp[-0.5(t+d^*)^2] dt / \sqrt{2\pi}$. Зависимость (6) является одинаковой для всех типов контакта отдельных неровностей [7].

Безразмерная формулировка контактной задачи. Рассматривается случай, когда $f(\mathbf{x}) = A|\mathbf{x}|^k, k \geq 1$. В безразмерных величинах $\mathbf{x}_0 = (x_{01}, x_{02})$, $\mathbf{y}_0 = (y_{01}, y_{02})$, $U, \delta_0, p_0, \tilde{p}_0, \Omega_0$:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_0 &= (A/\delta)^{1/k} \mathbf{x}; \quad \mathbf{y}_0 = (A/\delta)^{1/k} \mathbf{y}; \quad U(\mathbf{x}_0) = u(\mathbf{x}_0 (\delta/A)^{1/k}) \delta^{-1}; \quad \delta_0 = \delta/\delta_c; \\ p_0(\delta_0 U(\mathbf{x}_0)) &= \theta \delta_c^{(1-k)/k} A^{-1/k} p(\delta_0 U(\mathbf{x}_0)) = \kappa p^*(\delta_0 U(\mathbf{x}_0)); \\ \tilde{p}_0(\delta_0 U(\mathbf{x}_0)) &= \theta \delta_c^{(1-k)/k} A^{-1/k} \tilde{p}(\delta_0 U(\mathbf{x}_0)) = \kappa \tilde{p}^*(\delta_0 U(\mathbf{x}_0)); \\ \kappa &= \theta \delta_c^{(1-k)/k} A^{-1/k} \eta_s P_c, \end{aligned} \quad (7)$$

уравнение скользящего контакта (4) принимает вид:

$$\begin{aligned} U(\mathbf{x}_0) + \delta_0^{(1-k)/k} \int_{\Omega_0} K(\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) p_0(\delta_0 U(\mathbf{y}_0)) d\mathbf{y}_0 + \\ + \mu\beta \delta_0^{(1-k)/k} \int_{\Omega_0} L(\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0) \tilde{p}_0(\delta_0 U(\mathbf{y}_0)) d\mathbf{y}_0 = 1 - |\mathbf{x}_0|^k; \end{aligned} \quad (8)$$

$$\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0 \in \Omega_0$$

где $U(\mathbf{x}_0), \mathbf{x}_0 \in \Omega_0$ – неизвестная безразмерная функция, зависящая от безразмерных параметров $\delta_0, \mu\beta, \kappa$; $\Omega_0 = (|x_{01}| \leq 1 + \varepsilon; |x_{02}| \leq 1 + \varepsilon)$, и число $\varepsilon > 0$ выбирается так,

чтобы выполнялось включение $S_0 = \{\mathbf{x}_0 : U(\mathbf{x}_0) > 0\} \subseteq \Omega_0$, где S_0 – безразмерная область контакта; функции $p^*(\cdot)$, $\tilde{p}^*(\cdot)$ определяются формулами (5) и (6), соответственно.

Для дискретизации уравнения (8) применяется метод коллокации, и дискретное уравнение решается модифицированным методом Ньютона, аналогично [10].

Зная решение $U(\mathbf{x}_0)$, $\mathbf{x}_0 \in \Omega_0$ уравнения (8), можно получить все характеристики скользящего контакта тел: уменьшение эффективной толщины шероховатого слоя $\Delta(\mathbf{x})$, контактные напряжения $p(\mathbf{x})$, $\tau = \mu \tilde{p}(\mathbf{x})$ область контакта S , зависимости $(P - \delta)$ и $(T - \delta)$ приложенных сил P и T от сближения тел δ , зависимость $T(P)$, а также силу адгезии.

Сила P , приложенная к телам, представляется в виде [10]

$$P = \pi E^* \delta_c^{(1+k)/k} A^{-1/k} \delta_0^{2/k} h(\delta_0); \quad P_0 = \delta_0^{2/k} h(\delta_0), \quad (9)$$

где функция $h(\delta_0) = \int_{\Omega_0} p_0(\delta_0 U(\mathbf{x}_0)) d\mathbf{x}_0$, а сила трения T ,

$$T = \mu \int_{\Omega} \tilde{p}(u(\mathbf{x})) d\mathbf{x} = \mu \pi E^* \delta_c^{(1+k)/k} A^{-1/k} \delta_0^{2/k} \tilde{h}(\delta_0); \quad T_0 = \delta_0^{2/k} \tilde{h}(\delta_0), \quad (10)$$

где функция $\tilde{h}(\delta_0) = \int_{\Omega_0} \tilde{p}_0(\delta_0 U(\mathbf{x}_0)) d\mathbf{x}_0$.

Вклад адгезионной составляющей T_a силы трения T определяется отношением

$$C_a = T_a/T = (T - \mu P^+)/T = (T_0 - P_0^+)/T_0 \leq 1, \quad P^+ = \sup\{P, 0\}. \quad (11)$$

$C_a = 0$ при $w = 0$ и $C_a = 1$, если $P_0 < 0$.

3. Результаты расчета и их анализ

Анализируется случай скользящего контакта шероховатой сферы номинального радиуса R_s и шероховатого полупространства (т.е. $k = 2$, $A = (2R_s)^{-1}$) для безразмерных параметров: $\kappa = 5,83 \cdot 10^{-2}$, $\mu\beta = 0,05$, когда контакт отдельных неровностей описывается JKR теорией. Механические свойства слоя Винклера–Фусса описываются функцией (5), где $g(\delta_i / \delta_c)$ определяется, исходя из теории контакта отдельных неровностей [3, 8].

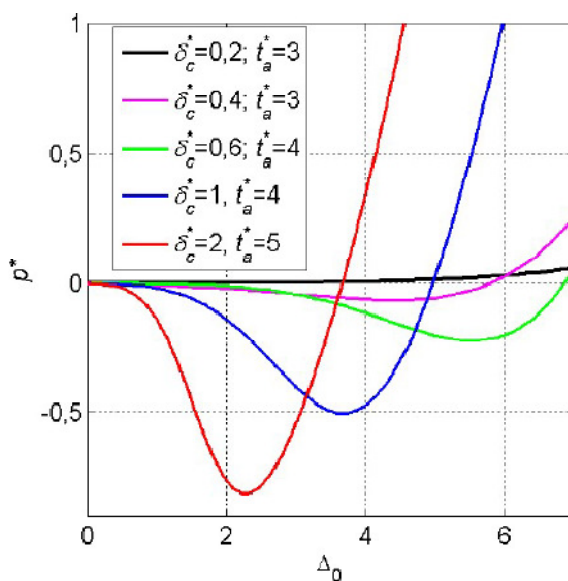


Рисунок 2. Графики функций $p^*(\Delta_0)$ при JKR контактах отдельных неровностей для различных δ_c^*

Полная карта областей адекватности различных моделей контакта материалам контактирующих пар гладких тел предложена в [11]. Графики номинального безразмерного контактного давления между плоскими шероховатыми упругими плитами $p^*(\Delta_0) = p(\delta_c \Delta_0) / (\eta_s P_c)$, $\Delta_0 = \Delta / \delta_c$ при JKR контактах неровностей для разных значений $\delta_c / \sigma = \delta_c^* = 0, 2; 0, 4; 0, 6; 1; 2$ и соответствующих значениях отношения $t_a / \sigma = t_a^*$ представлены на **Рисунке 2**, а функции $\tilde{p}^*(\Delta_0)$ – на **Рисунке 3**.

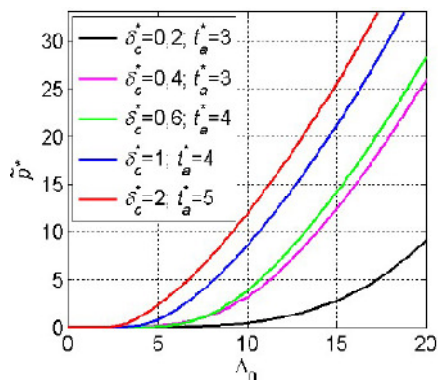


Рисунок 3. Графики функций $\tilde{p}^*(\Delta_0)$ для различных δ_c^* .

В уравнении (8) используются безразмерные зависимости: $p_0(\Delta_0) = \kappa p^*(\Delta_0)$, $\tilde{p}_0(\Delta_0) = \kappa \tilde{p}^*(\Delta_0)$, где $\Delta_0 = \delta_0 U(\mathbf{x}_0)$.

На **Рисунке 4** представлены результаты расчетов для $\delta_0 = \delta / \delta_c = 1; 3; 5; 7; 10; 15$, при $\delta_c^* = 0, 4$, $t_a^* = 3$. При $\mathbf{x}_0 = (x_{01}, 0)$ показаны: номинальные контактные давления $p_0(\mathbf{x}_0)$ (**Рисунок 4а**) и функции $\tilde{p}_0(\mathbf{x}_0)$ (**Рисунок 4б**), определяющие распределения номинальных касательных усилий. Результаты численных исследований показывают, что значения $\mu\beta > 0$ соответствуют сдвигу в направлении оси x_{01} , а $\mu\beta < 0$ – в противоположном направлении. Большей величине $|\mu\beta|$ соответствует больший сдвиг. На **Рисунке 4** представлена эволюция номинальных контактных давлений $p_0(\mathbf{x}_0)$ и функций $\tilde{p}_0(\mathbf{x}_0)$ в зависимости от сближения контактирующих тел δ_0 . При малых значениях δ_0 контактное давление (**Рисунок 4а**) отрицательно во всей области контакта, что соответствует номинальным растягивающим напряжениям, которые являются следствием адгезии. При росте δ_0 растяжение возникает лишь вблизи границы области контакта.

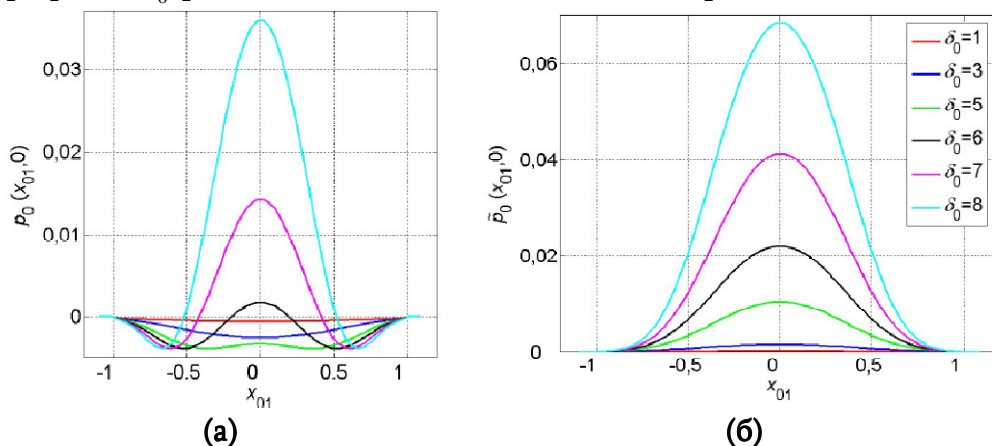


Рисунок 4. Графики номинального контактного давления $p_0(\mathbf{x}_0)$ (а) и функций $\tilde{p}_0(\mathbf{x}_0)$ (б) при различных сближениях контактирующих тел δ_0 .

Придавая величине δ_0 разные значения, численно строятся функциональные зависимости (9), (10), определяющие связь между силами P и T , действующими на тела, и сближением тел δ .

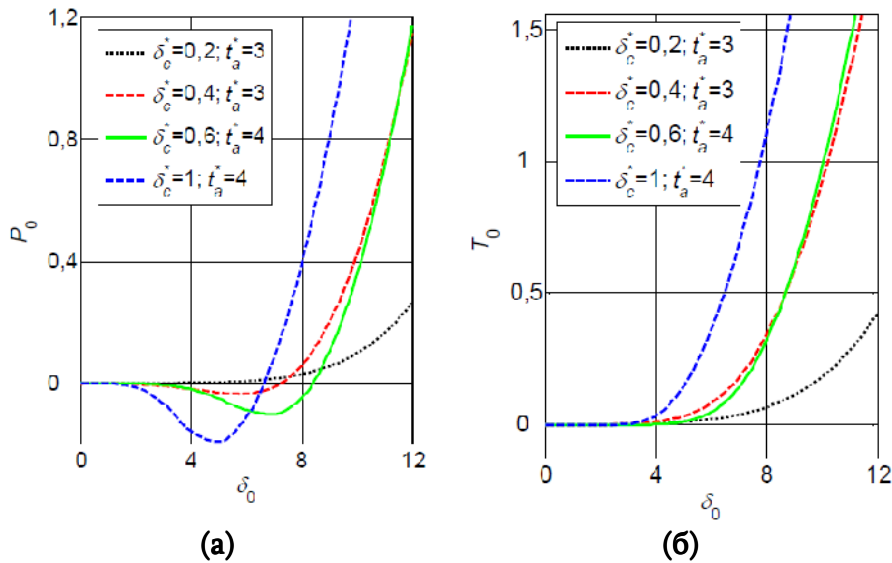


Рисунок 5. Графики функций $P_0(\delta_0)$ (а) и $T_0(\delta_0)$ (б) при различных сближениях контактирующих тел δ_0 .

На **Рисунке 5** представлены зависимости безразмерных сил P_0 и T_0 от безразмерного сближения δ_0 для тех же параметров контакта при разных величинах отношения $\delta_c/\sigma = \delta_c^* = 0,2; 0,4; 0,6; 1$, которое связано с параметром адгезии Тейбора θ_a зависимостью [5]: $\theta_a = \frac{9\pi}{8\sqrt{3}} \left(\frac{\sigma}{\delta_c} \right)^{3/2}$. На Рис. 5а представлены зависимости $T_0(P_0)$ для тех же параметров контакта, на Рис. 5б – зависимости $C_a(P_0)$ (см. (11)).

Из результатов численных исследований можно сделать вывод, что величина $\mu\beta$ практически не оказывает влияния на зависимости $P_0(\delta_0)$, $T_0(\delta_0)$ и $T_0(P_0)$ в рассматриваемом интервале изменения δ_0 . Зависимости $P_0(\delta_0)$ являются немонотонными (**Рисунок 5а**) вследствие адгезии. Поэтому функции $T_0 = T_0(P_0)$ неоднозначны для отрицательных значений P_0 (**Рисунок 6а**, $T_{a0} = T_0 - P_0^+$).

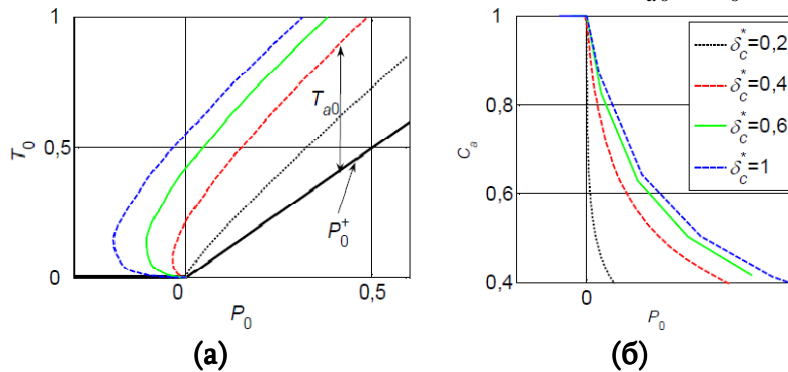


Рисунок 6. Графики функций $T_0(P_0)$ (а) и $C_a(P_0)$ (б) при разных величинах δ_c^* .

Функция $C_a(P_0) \leq 1$, определяющая вклад адгезионной составляющей в полную силу трения (см. (11)), является монотонно убывающей. При $P_0 < 0$ $C_a = 1$, т.е. сила трения полностью определяется силами адгезии (**Рисунок 6б**).

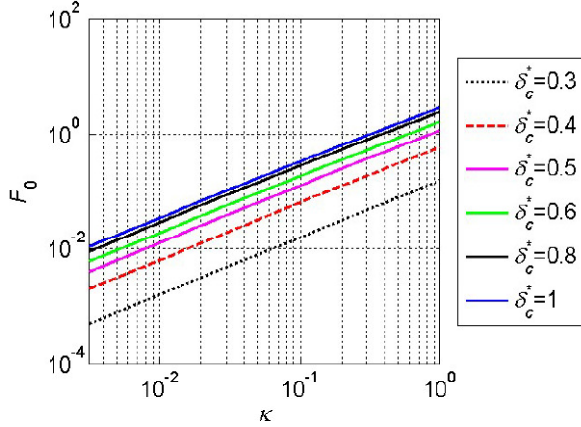


Рисунок 7. Зависимости безразмерной силы адгезии F_0 от параметра κ при JKR контактах отдельных неровностей для различных δ_c^* .

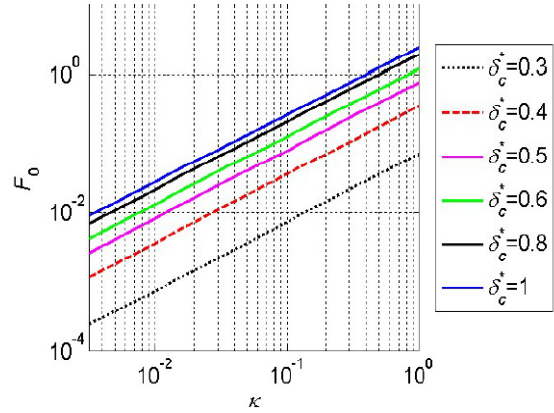


Рисунок 8. Зависимости безразмерной силы адгезии F_0 от параметра κ при DMT контактах отдельных неровностей для различных δ_c^* .

Зависимости безразмерной силы адгезии $F_0 = -\min_{\delta_0} P_0(\delta_0)$ от параметра κ для разных δ_c^* построены по результатам большого количества численных экспериментов, и могут быть использованы для оценки силы адгезии.

Шероховатые тела с JKR контактами неровностей демонстрируют большую силу адгезии чем, тела с DMT контактами неровностей при тех же параметрах контакта (см. **Рисунки 7 и 8**).

Пример скользящего контакта. Рассмотрим контакт сферического ($k=2$) шероховатого стеклянного шарика с номинальным радиусом $R_s=10,3\mu\text{m}$ ($A=(2R_s)^{-1}$) и гладкого полупространства из слюды. $E_1=56,5$ GPa, $\nu_1=0,098$ – модуль упругости и коэффициент Пуассона слюды, соответственно; $E_2=70$ GPa, $\nu_2=0,2$ – модуль упругости и коэффициент Пуассона стеклянного (soda lime glass) шарика, соответственно. $z_0=3\text{\AA}$ – равновесное расстояние; $\gamma_1=0,375$ J/m² – поверхностная энергия слюды; $\gamma_2=0,1$ J/m² – поверхностная энергия стекла; $\mu=0,336$ – коэффициент трения. С деталями эксперимента и дополнительными данными можно ознакомиться в работах [12, 13].

Приведенный модуль упругости

$$E^* = \left((1 - 0,098^2) / 56,5 + (1 - 0,2^2) / 70 \right)^{-1} = 32 \text{ GPa};$$

величина параметра Дундурса

$$\beta = 0,5 \frac{70(1 - 2 \cdot 0,098) / (1 + 0,2) - 56,5(1 - 2 \cdot 0,2) / (1 + 0,098)}{70(1 - 0,098) / (1 + 0,2) + 56,5(1 - 0,2) / (1 + 0,098)} = 8,54 \cdot 10^{-2} ;$$

$\mu\beta = 2,87 \cdot 10^{-2}$; $\theta = (32 \cdot 10^9 \pi)^{-1} = 9,95 \cdot 10^{-12}$ GPa. Работа адгезии принята равной аппроксимации, предложенной в [12]: $w \approx 2\sqrt{\gamma_1\gamma_2} = 0,387$ J/m².

Стеклянный шарик имеет следующие параметры шероховатости поверхности:

$$\sigma = 1,8 \text{ nm}, \quad \eta_s = 30 \cdot 10^{-6} (\text{nm})^{-2}, \quad R = 637 \text{ nm}, \quad \sigma R \eta_s = 0,034.$$

Вычисленные параметры для отдельной неровности:

$$\delta_c = \frac{3}{4} \left(\frac{\pi^2 w^2 R}{E^*} \right)^{1/3} = \frac{3}{4} \left(\frac{\pi^2 \times 0,387^2 \times 637 \cdot 10^{-9}}{(32 \cdot 10^9)^2} \right)^{1/3} = 0,73 \cdot 10^{-9} \text{ m},$$

$$\delta_c^* = \frac{\delta_c}{\sigma} = \frac{0,73 \cdot 10^{-9}}{1,8 \cdot 10^{-9}} = 0,4, \quad \lambda = 0,73 \frac{\delta_c}{z_0} = 0,73 \frac{0,73 \cdot 10^{-9}}{3 \cdot 10^{-10}} = 1,77,$$

$$P_c = 1,5\pi w R = 1,5\pi \times 0,387 \times 637 \cdot 10^{-9} = 1,162 \cdot 10^{-6} \text{ N}.$$

Величина параметра Можи $\lambda=1,77$ соответствует промежуточной области перехода от JKR к DMT теории контакта [3]. Кривая нагружения $P_i/P_c = g(\delta_i/\delta_c)$ для отдельной неровности близка к JKR кривой [3], и проведенные вычисления могут быть использованы для оценки адгезионного контакта, в частности графики $P_0(\delta_0)$, $T_0(\delta_0)$, $T_0(P_0)$, $C_a(P_0)$, представленные на **Рисунках 5** и **6** для $\delta_c/\sigma = \delta_c^* = 0,4$ (красная пунктирная линия). Функция $P_0(\delta_0)$ имеет минимум $\min_{\delta_0} P_0 = P_{0\min} = -0,036$ при $\delta_0 = 5,8$, что соответствует безразмерной силе трения $T_0(5,8) = 0,07$. Безразмерный параметр K для контакта шара с полупространством

$$K = \theta \delta_c^{(1-k)/k} A^{-1/k} \eta_s P_c = 9,95 \cdot 10^{-12} \times (0,73 \cdot 10^{-9})^{-1/2} \times \\ \times (4,854 \cdot 10^4)^{-1/2} \times 3 \cdot 10^{13} \times 1,162 \cdot 10^{-6} = 5,83 \cdot 10^{-2}.$$

Для силы адгезии получим $F = 0,036\pi E^* \delta_c^{3/2} A^{-1/2}$, а для соответствующей силы трения $-T = 0,07\pi E^* \delta_c^{3/2} A^{-1/2}$ при $\delta = 5,8 \times 0,73 \cdot 10^{-9} = 4,23 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ – получаем

$$F = 0,036 \times 9 \cdot 10^{-6} \approx 0,324 \cdot 10^{-6} \text{ N}, \quad \text{и} \quad T = 0,07 \times 0,336 \times 9 \cdot 10^{-6} = 0,21 \cdot 10^{-6} \text{ N}.$$

Эти результаты соответствуют данным, представленным в работах [12, 13].

4. Заключение

Модель адгезионного взаимодействия шероховатых упругих тел позволяет рассматривать контакт тел с произвольной номинальной геометрией, в том числе с невыпуклой формой и в случаях многосвязных контактных областей [14]. Поверхностная шероховатость рассматривается, как поверхностный слой тел с механическими свойствами, отличающимися от объемных свойств материала тел. Такая формулировка позволяет определять как нормальные, так и касательные напряжения в области контакта. На адгезию контактирующих тел существенно влияют свойства материалов, микрогеометрические параметры шероховатости и макрогеометрические параметры тел.

Предложенная модель скользящего контакта предсказывает межповерхностные номинальные сдвиговые напряжения при отрицательном (адгезионном) номинальном контактом давлении. Как и в классическом скользящем контакте, сдвиговые напряжения мало влияют на нормальные контактные напряжения, тогда как сдвиговые напряжения определяются нормальным контактным давлением. Модель предсказывает существование адгезионной компоненты межповерхностных сдвиговых напряжений при положительном

контактном давлении. В этом случае номинальная адгезионная составляющая нормальных контактных напряжений отсутствует, тогда, как адгезия отдельных неровностей (как сжатых, так и растянутых) существует. Эта адгезия является причиной адгезионной компоненты межповерхностных сдвиговых напряжений.

Метод нелинейных граничных интегральных уравнений дает надежное теоретическое обоснование модели скользящего адгезионного контакта упругих шероховатых тел и ее численной реализации.

Ссылки

1. Физическая энциклопедия, 5. 1998, Москва, БРЭ, 164.
2. Б. В. Дерягин. Что такое трение? 1963, Москва, Изд. АН СССР.
3. D. Maugis. Contact, Adhesion and Rupture of Elastic Solids. 2000, Berlin, Springer-Verlag.
4. K. L. Johnson. Non-Hertzian contact of elastic bodies. In: The Mechanics of the Contact between Deformable Bodies (Eds. D. E. Pater, J. J. Kalker). 1975, Delft, Delft Univ. Press, 26-40.
5. K. N. G. Fuller, D. Tabor. The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids. Proc. Roy. Soc. A, 1975, 345, 327-342.
6. K. L. Johnson. Contact Mechanics. 1985, Cambridge, Cambridge Univ. Press.
7. B. A. Galanov, I. K. Valeeva. Sliding adhesive contact of elastic solids with stochastic roughness. Int. J. Eng. Sci., 2016, 101, 64-80.
8. K. L. Johnson, K. Kendall, A. D. Roberts. Surface energy and the contact of elastic solids. Proc. Roy. Soc. A, 1971, 324, 301-313.
9. B. V. Derjaguin, V. M. Muller, Y. P. Toporov. Effect of contact deformations on the adhesion of particles. J. Colloid. Interface Sci., 1975, 53, 314-326.
10. B. A. Galanov. Models of adhesive contact between rough elastic bodies. Int. J. Mech. Sci., 2011, 53, 968-977.
11. K. L. Johnson, J. A. Greenwood. An adhesion map for the contact of elastic spheres. J. Colloid Interface Sci., 1997, 192, 326-333.
12. M. George, D. T. Goddard. The characterisation of rough particle contacts by atomic force microscopy. J. Colloid Interface Sci., 2006, 299, 665-672.
13. M. A. S. Quintanilla, D. T. Goddard. Lateral force microscopy with micrometer-sized particles: Effect of wear on adhesion and friction. Wear, 2010, 268, 277-286.
14. F. M. Borodich, B. A. Galanov. Self-similar problems of elastic contact for non-convex punches. J. Mech. Phys. Solids, 2002, 50, 2441-2461.

THERMOELECTRIC SENSOR FOR SINGLE-PHOTON DETECTION FROM INFRARED TO HARD ULTRAVIOLET

A. S. Kuzanyan, A. A. Kuzanyan, V. R. Nikoghosyan

Laboratory of Materials Science
Institute for Physical Research
Ashtarak, Armenia
akuzanyan@yahoo.com

Accepted November 30, 2016

Abstract

The results of computer simulation of heat distribution processes taking place after absorption of single photons of 0.9 – 110 eV energy in sensor of the thermoelectric detector are being analyzed. Different geometries of the sensor with tungsten absorber, thermoelectric bridge, or layer of cerium, or lanthanum-cerium hexaboride and tungsten heat sink are considered. It is shown that, by changing the sizes of the sensor, it is possible to obtain transducers for registration of photons from IR to hard UV with energy resolution no less than 1% and count rate up to terahertz. It is concluded that, as compared to the single layer sensor, the three-layer sensor has a number of advantages and demonstrate characteristics that make possible to consider the thermoelectric detector as a real alternative to superconducting single photon detectors.

1. Introduction

The current level of development of science and technology requires a new generation of devices for precise measurements in science and technology. Sensors capable to detect a single photon and to determine its energy have many applications in quantum computing and quantum cryptography [1 – 3], communications technology [4 – 6], homeland security, analysis of defects in microchips, space astronomy, chemical analysis [7, 8], particle physics [9, 10], medical applications [11, 12], traditional and quantum-enabled metrology [13, 14] and others.

Single-photon detectors (SPD) typically work by sensing an electrical signal that results from absorption of a photon. An ideal SPD is the one for which: (1) the detection efficiency (the probability that a photon incident upon the detector is successfully detected) is 100 %, (2) the dark-count rate (rate of detector output pulses in the absence of photons) is zero, (3) the jitter (varying delay between moment of absorption of photons and start of signal) is as low as possible, (4) the reset time is low and the count rate is as high as possible. In addition, an ideal single-photon detector would have the high energy resolution and the ability to distinguish the number of photons in the incident pulse.

Conventional SPDs are based on photomultipliers (PMT) and avalanche photodiodes (SPAD) and are used in a wide range of time-correlated single-photon counting applications. But, unfortunately, they do not possess wide spectral sensitivity, high energy resolution and

count rate. The major driver for SPD development is the rapidly expanding interest in optical quantum information applications. The most developed SPDs are currently based on superconductors. These tools are dramatically improving the sensitivity of measurements over the electromagnetic spectrum, from radio frequencies to visible light and gamma rays. The comparison of Superconducting Single-Photon Detectors (SSPD) with other fast photon counters available in the market shows that even not optimized SSPD is superior to other types of detectors by the sum of its technical characteristics [15, 16]. On the other hand, an extremely low temperature is required for the functioning of SSPD. The next problem is that the superconducting transition is often very narrow and it is difficult to keep the temperature of the device within this range.

The low-temperature thermoelectric single-photon detector (TSPD) was developed in 2000 [17] and can serve as an alternative to SSPDs. Detectors based on CeB_6 and $(\text{La,Ce})\text{B}_6$ compounds can detect a single UV photon, have very fast count rate and a high spectral resolution [18, 19]. In theory, thermoelectric single-photon detectors are competitive with superconducting tunnel junction (STJ) and transition edge sensor (TES) devices in energy resolution ability. However, TSPD sensors ought to be able to respond at very much faster rates than these competitors; the lanthanum-cerium hexaboride sensors are expected to reach rates of 100 MHz counting rates for UV / optical photons. These detectors do not require strict temperature conditions and are simpler in construction.

After the development of TSPD, during the last decade, the SSPD experienced a rapid development by using nanowires as a sensor [20, 21]. They were introduced in 2001 by Gregory Gol'tsman and colleagues [22]. NbN superconductor nanowire single photon detectors (SNSPD) with typical dimensions of 5 nm thickness and 50 – 200 nm width possess single photon sensitivity with GHz counting rate and high detection efficiency. The characteristics of some SPD are presented in **Figure 1**. More information on the SPD characteristics can be found in the reviews [1, 2].

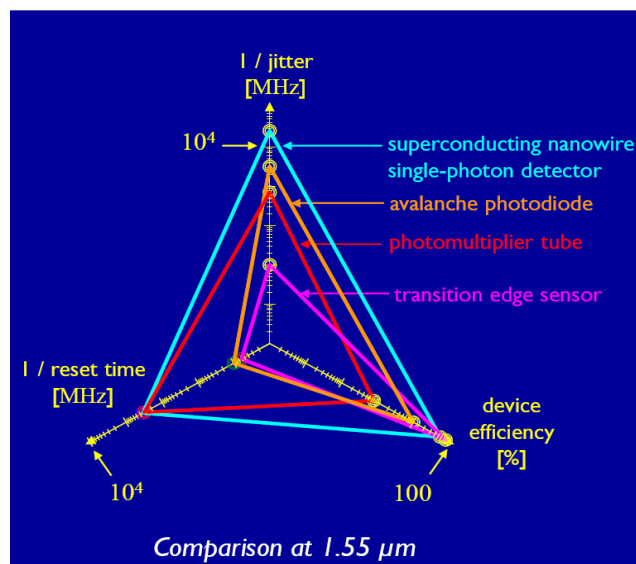


Figure 1. Comparison of photon detectors [23].

The comparison of features of currently available single-photon detectors and the thermoelectric detectors (TSPD) with a thin film sensor is presented in [24]. We can state that

the SPD exhibiting properties not inferior to already known ones and having a simpler design, not requiring strict operating conditions and, therefore, being more reliable and inexpensive in maintenance, are in demand and will find wide application. The TSPD proposed by our group together with the scientists of the Naval Research Laboratory (Washington, USA.) can be seen as such an alternative. In 2013 we propose a new type of a detector, namely the Thermoelectric Nanowire Single-Photon Detector (TNSPD), and we expect that it will be competitive with SNSPD [25]. The results of computer simulation of heat distribution processes in a single layer sensor of TSPD were published in [26 – 28]. After that, in 2015 we propose also the Thermoelectric Nano-layer Single-Photon Detector (TNLSPD) [29]. The results of computer simulation of heat distribution processes after single photon absorption in the multi-layer sensor of TSPD are presented in [30 – 32].

The main types of single-photon detectors considered above are presented in **Figure 2**.

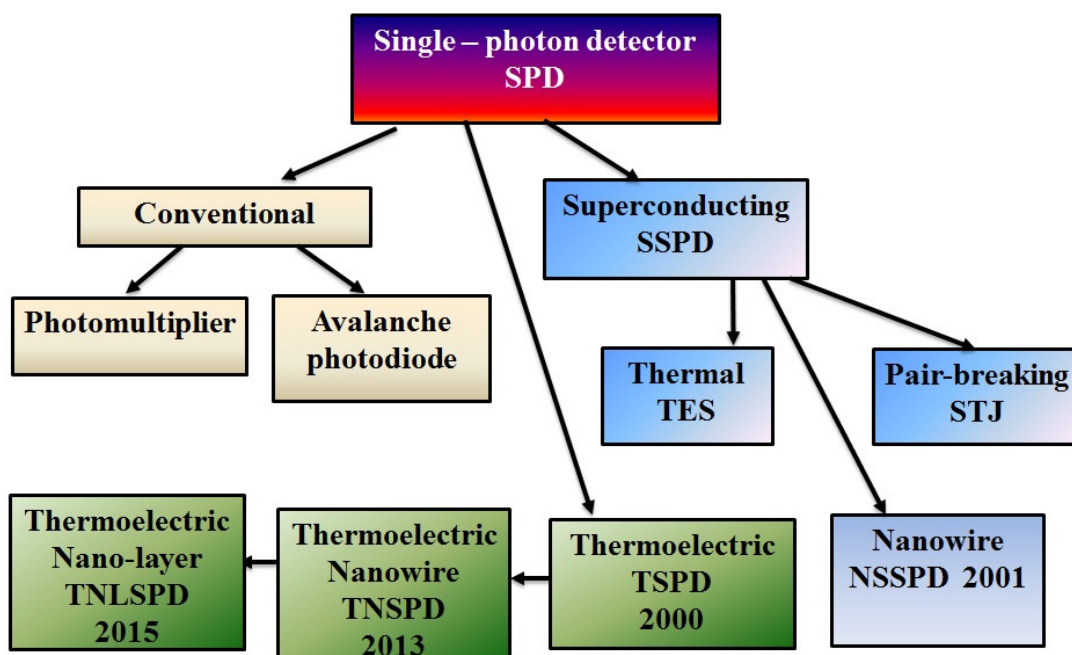


Figure 2. Main types of single-photon detectors.

The present work is continuing the researches of the computer modeling of the processes of heat propagation in the sensor of thermoelectric detector. The detailed review of the properties of the sensor of thermoelectric detector of different geometry for 0.9 – 110 eV photon absorption and comparison with the superconductor nanowire single photon detectors is presented.

2. Detection pixels of TSPD

The design, peculiarities and characteristics of the single layer TSPD sensor were investigated in [9, 10, 24]. The sensor contains two absorbers made of a heavy metal, which are deposited on a dielectric substrate and coupled to each other by a thermoelectric bridge (**Figure 3a**). When a photon enters the absorber its temperature rises, in comparison to that of the second absorber, leading to appearance of a potential difference; by measuring this potential the fact of absorption can be registered and the energy of the photon determined. Operation of

such a sensor does not require any additional power source or applied voltage and, hence, no additional contacts. The TSPD sensor has remarkably simple design and provides for possibility to create detector matrix consisting of assemblage of sensors with very simple electronic structure. However, such a sensor has deficiencies limiting its application. The photon energy is being determined taking integral of the signal timing dependence. If the time decay of the signal to the background value is higher than the time of heat propagation through the metal-dielectric boundary, the so called Kapitza boundary, then a part of the heat extracted by the photon will pass to the substrate making impossible to determine the photon energy. The photon energy cannot be determined by the maximal value of the arising signal, since the temporal behavior depends on the area of the photon thermalization. The three-layer design of the TSPD sensor (**Figure 3b**) avoids such dependence and the possibility of heat draft from absorber to the substrate.

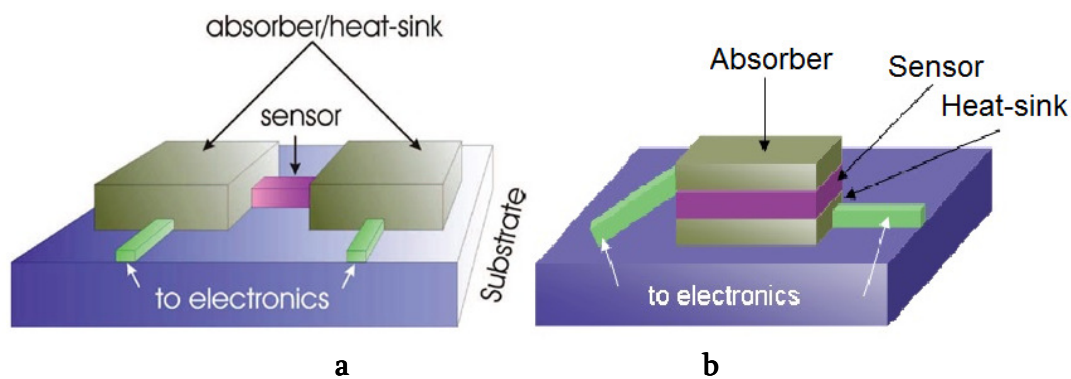


Figure 3. Single layer (a) and three-layer (b) sensors design.

3. Computer simulation

The computer simulation was based on the heat propagation equation from the limited volume with the use of three-dimensional matrix method. Details of the approaches and approximations are given in [26, 27]. Here we note that tungsten (W) is chosen as a material of the absorber and the heat sink, and as thermoelectric cerium hexaboride (CeB_6) and lanthanum-cerium hexaboride ($\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$) are considered, that have the high thermoelectric figure of merit at 9 and 0.5 K, respectively. These temperatures are defined as the operating temperatures for the TSPD sensor. The physical parameters used in calculations for W, CeB_6 and $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$ are listed in **Table 1**.

Table 1. Parameters of used materials at 9 and 0.5 K.

Parameters	9 K		0.5 K	
	W	CeB_6	W	$\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$
Density, kg /m ³	19250	4800	19250	4720
Specific heat capacity, J / kg K	0.197	7.3	0.0026	0.196
Thermal conductivity, W / mK	9680	1.5	735	0.94
Seebeck coefficient, $\mu\text{V} / \text{K}$	-	150	-	85

The absorber thickness is the most important parameter of the TSPD sensor. We were selecting this parameter proceeding from the demand to provide for high probability of photon absorption in the absorber. Taking the Bouguer–Lambert’s law and using the values for the coefficient of linear attenuation in tungsten for 100 and 10 eV energy photons equal to 28.875 and 115.5 μm^{-1} [33], it is easy to calculate the absorption probability for these photons. **Figure 4** demonstrates the probability of reaching a certain depth in tungsten for photons of 10 and 100 eV energies. The graph shows that the maximum depth the photons with energies of 100 eV can reach is less than 0.5 μm , whereas photons with 10 eV and lower energies cannot overcome the 0.1 μm thickness of tungsten.

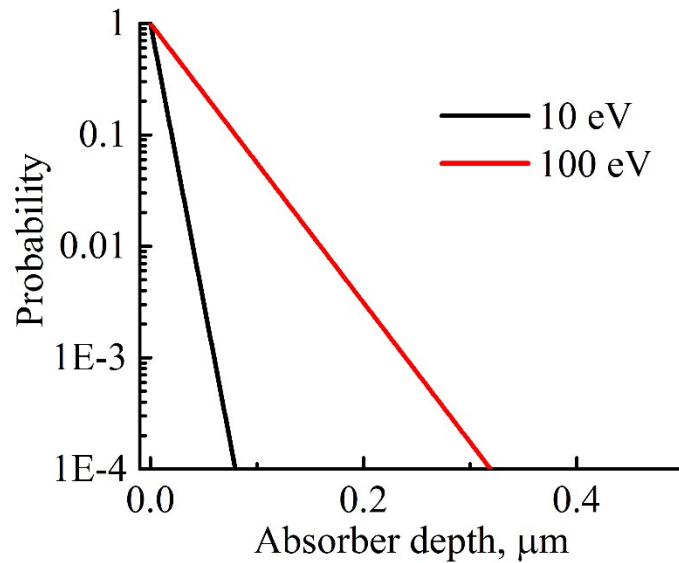


Figure 4. The probability of 100 eV and 1 keV energy photons reaching a certain depth in tungsten.

4. Results

4.1. The results of computer simulation for single layer sensors

The geometries of single layer sensors which we use in our calculations are presented on **Figure 5**.

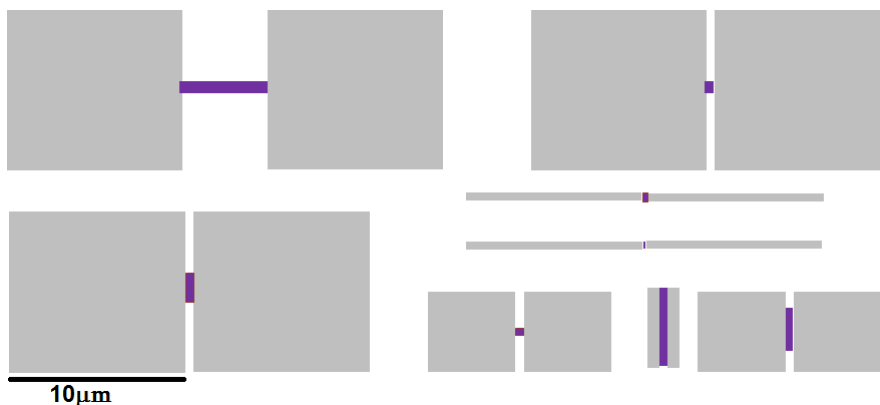


Figure 5. Different geometries of single layer sensors.

Firstly, let's consider the results of calculations carried out for the thermoelectric sensor made of $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$ and photon absorption in the center of surface of absorber. **Table 2** shows the calculation numbers, data on the absorber and the sensor size (x, y, z), photon energy E , maximum temperature difference value ΔT_m at the ends of the bridge derived from computer simulation, the time $t(\Delta T_m)$ in which this maximum is reached, the voltage $U_m = \Delta T_m \times S$ (calculated using the Seebeck coefficient value $S = 85 \mu\text{V} / \text{K}$), the reset time t_b – time of the gradient fall to the background values $t(\Delta T=10^{-4}\text{K})$ and count rate $R = 1/t(\Delta T=10^{-4}\text{K})$.

Table 2. Sensor geometry with $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$ bridge, ΔT_m , U_m and count rate (R).

#	Absorber size, μm	Bridge size, μm	E , eV	ΔT_m , 10^{-4}K	U_m , μV	$t(\Delta T_m)$, ps	$t(\Delta T=10^{-4}\text{K})$, ps	R , GHz
sLce1	10×10×0.5	5×0.2×0.5	100	9.518	0.081	43.8	>1300	< 0.8
sLce2	10×10×0.5	1×0.2×0.5	100	9.518	0.081	43.8	> 1500	< 0.7
sLce3	10×10×0.5	0.1×0.2×0.5	100	9.462	0.08	38.1	> 2000	< 0.5
sLce4	10×10×0.5	0.01×0.2×0.5	100	6.445	0.054	7.8	668.1	1.5
sLce5	10×10×0.5	0.01×0.5×0.5	100	5.285	0.044	6	312	3.2
sLce6	10×10×0.5	0.01×1×0.5	100	4.633	0.039	5.4	197.4	5.1
sLce7	10×10×0.5	0.01×2×0.5	100	4.017	0.034	4.8	114	8.8
sLce8	10×0.5×0.5	0.01×0.4×0.5	100	41.6	0.35	4.32	129.3	7.7
sLce9	10×0.5×0.5	0.09×0.4×0.5	100	121.4	1.03	7.8	473	2.1
sLce10	10×0.5×0.5	1×0.4×0.5	100	144.8	1.231	18.24	> 1000	< 1
sLce11	5×0.5×0.5	0.01×0.4×0.5	100	121.7	1.034	1.23	51.27	19.5
sLce12	5×0.5×0.5	0.09×0.4×0.5	100	268.9	2.28	2.76	244	4.1
sLce13	5×0.5×0.5	1×0.4×0.5	100	291.5	2.478	5.9	> 1000	< 1
sLce16	5×0.5×0.5	0.01×0.4×0.5	110	133.8	1.137	1.23	52.26	19.1
sLce17	5×0.5×0.5	0.01×0.4×0.5	90	109.5	0.93	1.23	50.16	19.9
sLce18	5×0.5×0.5	0.01×0.1×0.5	100	208.8	1.775	2.07	132.69	7.5

Comparing of calculations of sLce1 – sLce4 show that decrease in the length of the bridge leads, as it might be expected, to some reduction of ΔT_m and acceleration in the decline of ΔT after the maximum. Increase in the width of the bridge leads the further increase of the count rate (calculations of sLce4 – sLce7). Reducing the width and volume of the absorber 20 times (absorber $10 \times 0.5 \times 0.5 \mu\text{m}$) leads to a significant increase in the achievable ΔT_m values. Additionally reducing length and volume of the absorber 2 times (absorber $5 \times 0.5 \times 0.5 \mu\text{m}$) leads to a stronger increase of ΔT_m values.

If the photon energy differs by 10 eV, the ΔT_m differs by 1.21 mK (calculations of sLce17 – sLce18). With the value of the Seebeck coefficient of $85 \mu\text{V} / \text{K}$, this provides the build-up of a $\sim 100 \text{ nV}$ voltage – a quantity that can be detected without use of special electronics. If we can measure with a high confidence the voltage of 10 nV, then we can be similarly confident in distinguishing photons of $100 \pm 1 \text{ eV}$ energies. For calculations sLce8 – sLce18, ΔT_m values exceeding the background 40 times or more are reached.

The results of some calculations carried out for the thermoelectric sensor made of CeB_6 are presented in **Table 3**.

Table 3. Parameters of calculations ΔT_m , U_m and R , sensor thickness (h) with CeB₆ bridge by length 0.01 μm , width 0.5 μm and absorber by length 5 μm , width 0.5 μm .

#	h , μm	E , eV	ΔT_m , 10^{-4}K	U_m , nV	$t(\Delta T_m)$, ps	$t(\Delta T_m/10)$, ps	R , GHz
sC15	0.5	100	21.1	316.5	3.6	101.1	9.89
sC15-10	0.5	10	2.11	31.65	3.9	101.1	9.89
sC15-10-01	0.1	10	11	165	3.12	100	10.00
sC15-1	0.5	1	0.211	3.165	3.9	101.1	9.89
sC15-1-01	0.1	1	1.07	16	3.81	101.43	9.86
sC18	0.5	110	23.2	348	3.6	101.1	9.89
sC18-10	0.5	11	2.32	34.8	3.9	101.1	9.89
sC18-10-01	0.1	11	12	180	3.03	100.4	9.96
sC18-1	0.5	1.1	0.232	3.48	3.9	101.1	9.89
sC18-1-01	0.1	1.1	1.17	18	3.81	101.46	9.86
sC19	0.5	90	19	285	3.6	101.1	9.89
sC19-10	0.5	9	1.9	29	3.9	101.1	9.89
sC19-10-01	0.1	9	9.58	144	3.66	101.46	9.86
sC19-1	0.5	0.9	0.19	2.9	3.9	101.1	9.89
sC19-1-01	0.1	0.9	0.959	14	3.8	101.46	9.86

It can be seen from **Table 3** that for the given sensor geometry parameters ΔT_{max} and U_{max} vary considerably, depending on the photon energy. At the same time, for the whole area of photon energies (0.9 – 110 eV) the count rate remains practically unchanged.

4.2. The results of computer simulation for three-layer sensors

The geometrical dimensions of sensors and results of calculations of heat propagation in the three-layer sensor with CeB₆ thermoelectric are presented in **Table 4**. The columns in the table give the calculation number, the geometric dimensions of absorber (X , Y , Z_1), the thickness of thermoelectric layer (Z_2), the thickness of heat sink (Z_3), the distance from surface of absorber in which photon is absorbed (h), the photon energy (E), the maximum temperature difference on the thermoelectric layer after photon absorption – (ΔT_m), time duration to achieve the ΔT_m – (t_m), the maximum of voltage on the sensor (U_m), the time of recession ΔT to the background 10^{-4}K – (t_b), its inverse (count rate) – (R). In accordance with **Figure 3**, the geometric dimensions X and Y of the thermoelectric layer and of the heat sink are similar to those of absorber. Assume that in calculations the photon is thermalized in the center of the absorber surface.

Let us consider the calculations on detection of UV photons with energies above 100 eV, which border with X-ray energies, to 4 eV, or to the border of the visible range. Absorption of photons in calculations of tC13 – tC15 is considered with energies of 100 eV and 100 ± 10 eV in 0.5 μm thick tungsten absorber. It follows from **Table 4** that the voltages corresponding to

maximums of these dependences differ by 0.55 μV . Registration of signals differing by nanovolts will prove achievement of 0.1 eV energy resolution.

Table 4. W / CeB₆ / W three-layer sensor geometry and calculated parameters.

#	X, Y, Z ₁ , μm	Z ₂ , μm	Z ₃ , μm	h, μm	E, eV	ΔT_m mK	t_m , ps	U_m , μV	t_b , ps	R, GHz
tC13	10, 10, 0.5	0.05	1	0.1	100	36.8	0.012	5.52	21.9	45.7
tC14	10, 10, 0.5	0.05	1	0.1	110	40.5	0.012	6.072	25.5	39.2
tC15	10, 10, 0.5	0.05	1	0.1	90	33.1	0.012	4.968	18	55.5
tC16	10, 10, 0.5	0.01	1	0.1	100	33.7	0.012	5.057	2.97	337
tC17	10, 10, 0.5	0.01	2	0.1	100	33.7	0.012	5.057	3	333
tC18	10, 10, 0.5	0.01	5	0.1	100	33.7	0.012	5.057	3	333
tC19	10, 10, 0.1	0.01	1	0.01	10	114.7	0.0015	17.2	1.32	758
tC20	10, 10, 0.1	0.01	1	0.01	11	126.1	0.0015	18.9	1.44	694
tC21	10, 10, 0.1	0.01	1	0.01	9	103.3	0.0015	15.5	1.2	833
tC22	10, 10, 0.1	0.01	1	0.01	7	80.3	0.0015	12.05	0.963	1038
tC23	10, 10, 0.1	0.01	1	0.01	4	45.9	0.0015	6.885	0.651	1536
tC24	10, 10, 0.1	0.01	1	0.01	1	11.5	0.0015	1.725	0.303	3300
tC25	10, 10, 0.1	0.01	1	0.01	1.1	12.6	0.0015	1.89	0.321	3115
tC26	10, 10, 0.1	0.01	1	0.01	0.9	10.3	0.0015	1.545	0.282	3546

The tC16 – tC18 calculations have been carried out for the sensor geometries with different thicknesses of the tungsten heat sink and the thermoelectric thickness of 0.01 μm . In this case, as it follows from the table, the thickness of the heat sink does not influence the parameters ΔT_m , t_m , U_m , t_b and R . However, in comparison to the previous three calculations, when the thickness of the thermoelectric layer was 0.05 μm , the count rate is remarkably higher. It goes up to 333 GHz that exceeds the known to us literature values for this parameter in superconducting detectors.

Calculations presented in **Table 4** for 11 eV and smaller photon energies were done for the sensor with 0.1 μm absorber thickness. As it was mentioned above, such a thickness of the W absorber provides for a photon absorption in the given energy range with probability close to 1. From the data for absorption of photons of 10, 11 and 9 eV energies, the values of the U_m parameter are equal correspondingly to 17.2, 18.9 and 15.5 μV . The 1 eV difference in energy, at the level of 10 eV, corresponds to the voltage of 1.7 μV , or the registration of the signal with 0.17 μV accuracy will provide for a 0.1 eV energy resolution. At the same time it is a pleasure to state that the parameter R of calculations of tC19 – tC21 constitutes a few hundreds of gigahertz.

The calculations of tC19 – tC26 were carried out at similar geometric sizes of the sensor layers. In this case observed linearity of dependence of the U_m parameter on energy of the absorbed photon shows that the maximum of arising voltage on the sensor, measured in the experiment, can be used for exact determination of the energy of the absorbed photon.

According to data of **Table 4**, for IR photons with energies of 0.9, 1.0 and 1.1 eV (calculations of tC24 – tC26) the U_m parameter is equal respectively to 1.545, 1.725 and 1.89 μV . Thus, the 0.1 eV energy difference at 1eV level corresponds to U_m parameter difference by

0.18 μV . It can be stated, that for the IR photons the accuracy of the photon energy valuation can also be better than 1 %.

Let us pay attention to the count rate parameter for the calculations of tC22 – tC26 given in **Table 4**. The data show that for the near UV range, as well as for the IR, the photon count rate may reach terahertz values. The count rate of the single layer sensor of TSPD, as well as of superconducting detectors, is by orders of magnitude lower.

The geometrical dimensions of sensors and results of calculations of heat propagation in the three-layer sensor with $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$ thermoelectric and $1\mu\text{m}$ thick W heat sink are presented in **Table 5**.

Table 5. W / $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$ / W three-layer sensor geometry and calculated parameters.

#	X, Y, Z ₁ , Mm	Z ₂ , μm	E, eV	ΔT_m , mK	t_m , ps	U_m , μV	t_b , ps	R, GHz
tLC1	10, 10, 0.5	1	100	1.03	0.002	87.52	1860	0.54
tLC2	10, 10, 0.5	0.5	100	1.03	0.002	87.52	862.2	3.16
tLC3	10, 10, 0.5	0.1	100	1.021	0.002	86.79	1.0211	52,9
tLC4	10, 10, 0.5	0.01	100	0.682	0.002	57.95	0.472	2119
tLC16	10, 10, 0.5	0.01	99	0.675	0.002	57.38	0.465	2150
tLC17	10, 10, 0.5	0.01	101	0.689	0.002	58.53	0.474	2110
tLC30	10, 10, 0.1	0.01	11	1.038	0.0004	88.26	13.55	74
tLC31	10, 10, 0.1	0.01	10	0.944	0.0004	80.24	13.12	76
tLC32	10, 10, 0.1	0.01	9	0.8494	0.0004	72.2	12.61	79
tLC33	10, 10, 0.1	0.01	7	0.661	0.0004	56.168	11.44	87
tLC34	10, 10, 0.1	0.01	4	0.3776	0.0004	32.1	8.82	113
tLC35	10, 10, 0.1	0.01	1.1	0.1038	0.0004	8.823	1.82	549
tLC36	10, 10, 0.1	0.01	1	0.0944	0.0004	8.024	1.31	763
tLC37	10, 10, 0.1	0.01	0.9	0.0849	0.0004	7.22	1.091	917

At the top of the **Table 5** there are the computations (tLC1 – tLC4) of characteristics of sensors with the different thickness of the thermoelectric layer. The obtained results can be easily explained with the fact that the thermal conductivity of thermoelectrics $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$ is essentially less than of W (**Table 1**). The thermoelectric layer is an obstacle to the spread of heat in the perpendicular direction with respect to the surface of the sensor, and the smaller is the thickness of this layer, the faster the temperature difference is aligned on its boundaries and the higher count rate is being achieved. The computations of tLC16 and tLC17 demonstrated that the change of the photon energy in 1 eV at the level of 100 eV results to the difference in the parameter U_m by 1.2 μV .

The computations of tLC30– tLC37 show that the parameters of the sensor ΔT_m and U_m are linearly dependent on the absorbed photon energy (**Figure 6**). Dependencies $\Delta T_m(E)$ and $U_m(E)$ are given by the equations $\Delta T_m = -2.7 \times 10^{-5} + 0.094 E$ and $U_m = -4.2 \times 10^{-4} + 8.024 E$, respectively. These data enable one to claim that using the sensor $\text{W}/\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6/\text{W}$, as in the case of the sensor of CeB_6 , one can determine the energy of photon by the maximum of signal arising on the sensor.

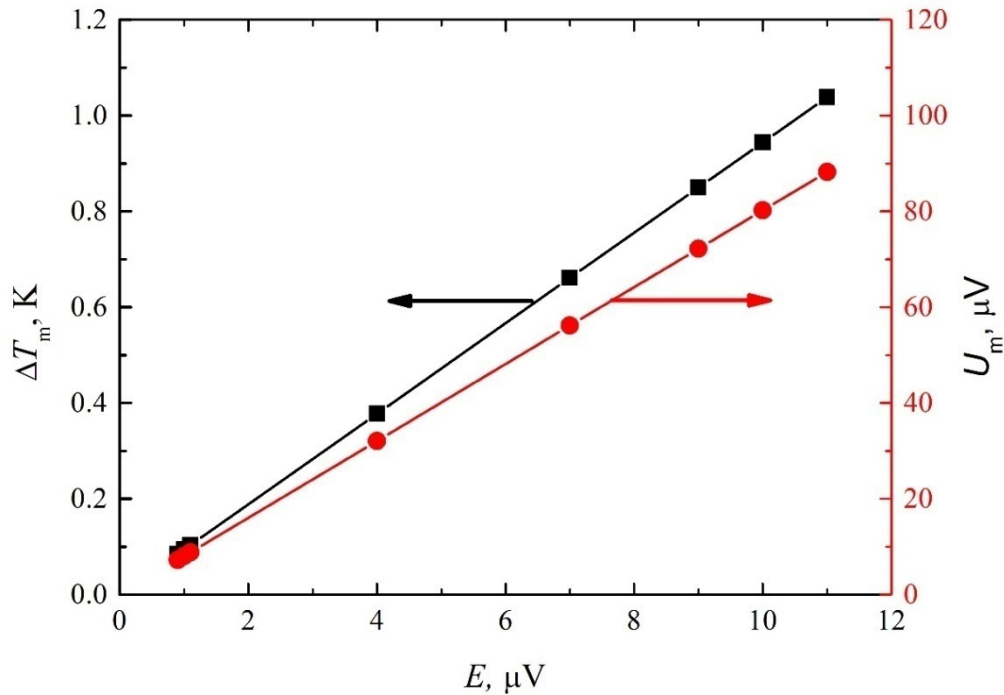


Figure 6. Dependence of ΔT_m and U_m parameters of sensor $W / \text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6 / W$ on the energy of absorbed photon.

Table 5 shows that the characteristic $t\Delta T_m$, which is the time of reaching of maximal value of the signal, is the same for computations tLC30 – tLC37. In contrast to this, the characteristics t_b and R depend on the energy of the absorbed photon (**Figure 7**). The dependence $t_b(E)$ can be represented as the polynomial $t_b = 3.3199 + 5.5294 E - 0.8615 E^2 + 0.0673 E^3 - 0.002 E^4$. The dependence of $R(E)$ is approximated by the hyperbola $R = 74 E / (-0.9 + E)$.

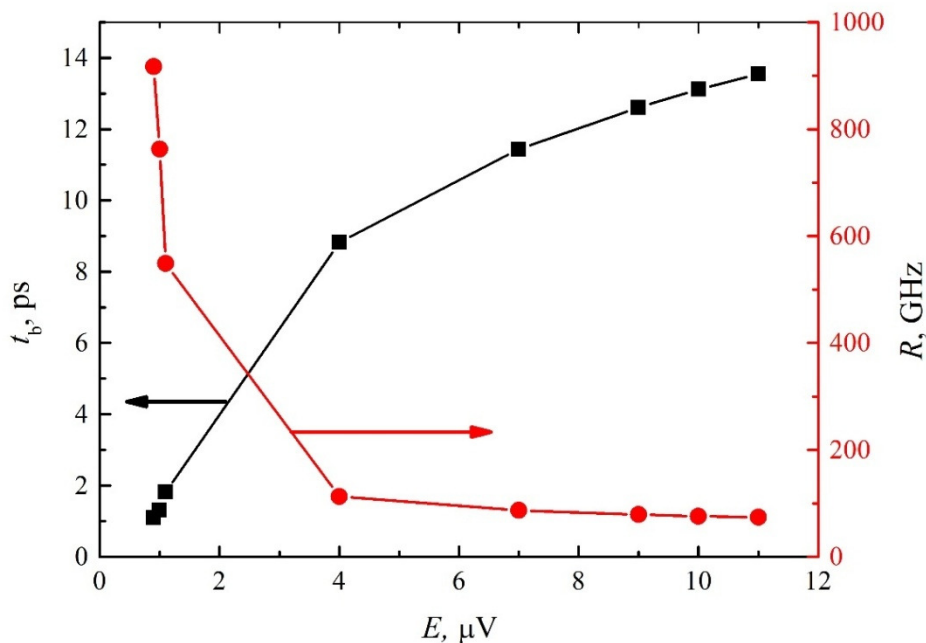


Figure 7. Dependence of the reset time t_b and the count rate R on the energy of absorbed photon.

Figure 7 shows that the reset time of signal is greater for the photons with the greater energy. This is logical, since the greater is the energy of the photon the greater is the amount of heat generated in the absorber as a result of its thermalization and the longer will be the duration of the decay of signal to the background value.

4. 3. Comparison of the obtained characteristics

The results of computer simulation for single layer sensors show, that the $\Delta T(t)$ curves significantly differ for calculations labeled M, N and F. From comparison of curves sLC11M and sLC15F (**Figure 8**) it is seen that photon absorption in a region far from the thermoelectric bridge of the absorber, relative to photon absorption in the center, leads to a slight decrease of ΔT_{\max} and increase of $t(\Delta T_{\max})$. However, after few picoseconds after the process start the curves sLC11M and sLC15F almost merge.

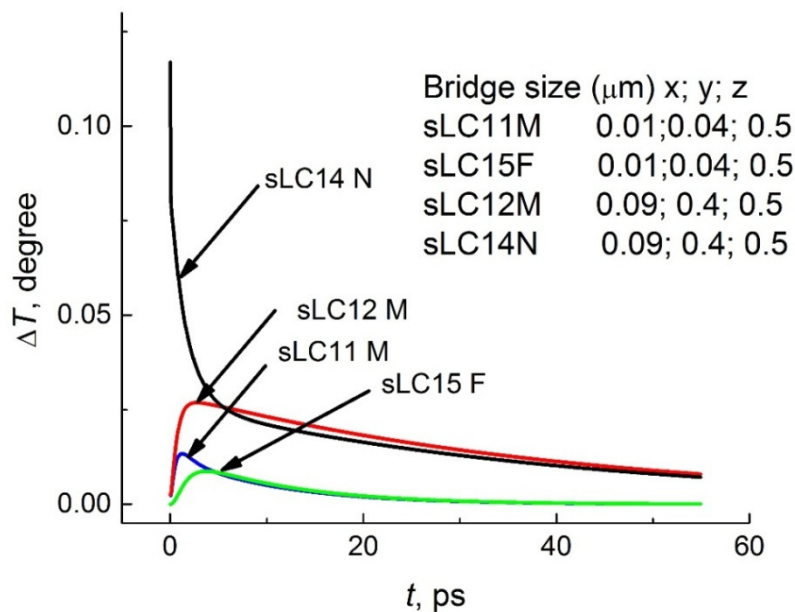


Figure 8. Photon absorption on different areas of absorber of single layer sensor; absorber size is $5 \times 0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^3$.

Let us note that calculations of sLC11M and sLC15F were done for similar values of the absorber and bridge dimensions. Calculations of sLC12M and sLC14N were also done for similar dimensions of the absorber and of the bridge; the latter N corresponds to photon absorption in vicinity of the thermoelectric bridge. In this case the time dependence of ΔT has a different profile. As it can be seen from **Figure 8**, the curve sLC14N attains significantly higher values of ΔT in a shorter time interval. The difference between sLC12M and sLC14N disappears at $t > 40$ ps.

Consider how the location of surface area, in which the photon is thermalized, influences on the recorded signal in the case of three-layer sensor. As it is seen from **Figure 8**, signal is the same for photon absorption in all absorbing surface except of small border area. If we exclude the possibility of falling the photon in these areas, namely along the perimeter of the sensor surface of small width that can be easily done using a simple screen, we will have a sensor that allows one to identify the energy of a photon uniquely by the maximum value of the detected signal.

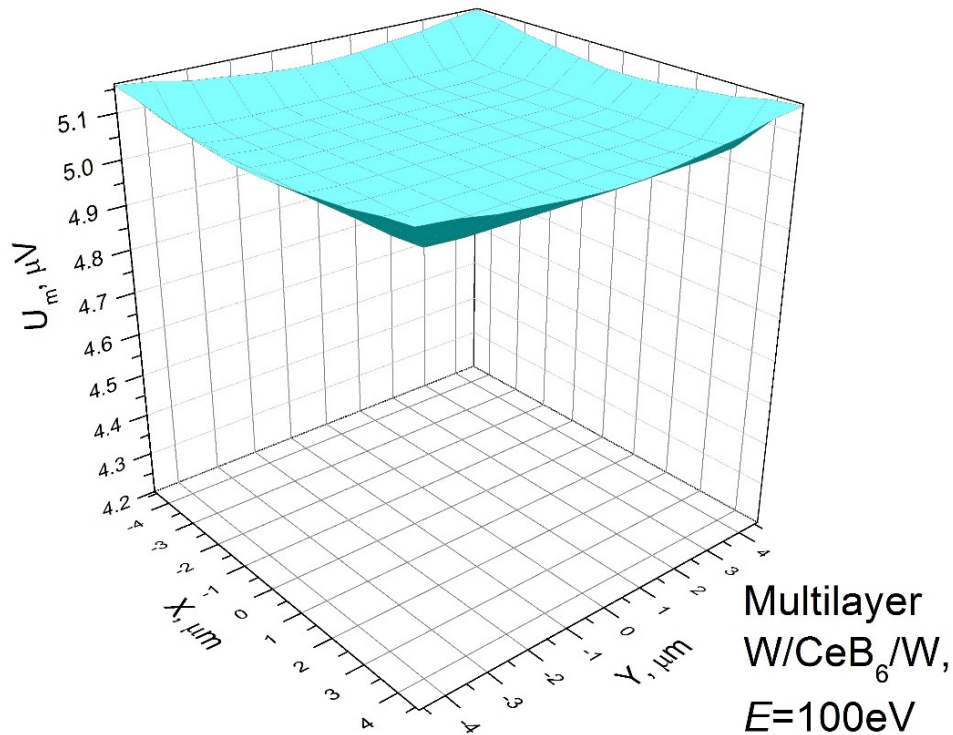


Figure 9. Photon absorption on different areas of absorber of three-layer sensor; absorber size $10 \times 10 \times 0.5 \mu\text{m}^3$.

Let's compare the main parameters of the sensors for all above considered cases of modeling of the heat distribution processes in the sensor of the thermoelectric detector. The comparison of the parameters of U_m for different photon energies shows **Figure 10**.

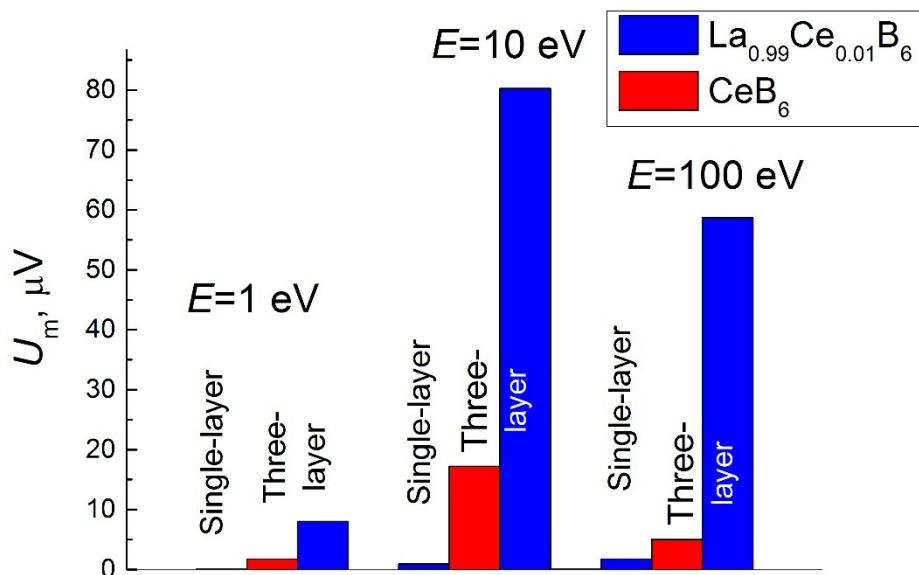


Figure 10. The value of parameter U_m for different sensor constructions, different thermoelectric compounds and different photon energies.

It is obvious that the parameter U_m is higher for three-layer sensor and for $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_6$ thermoelectric.

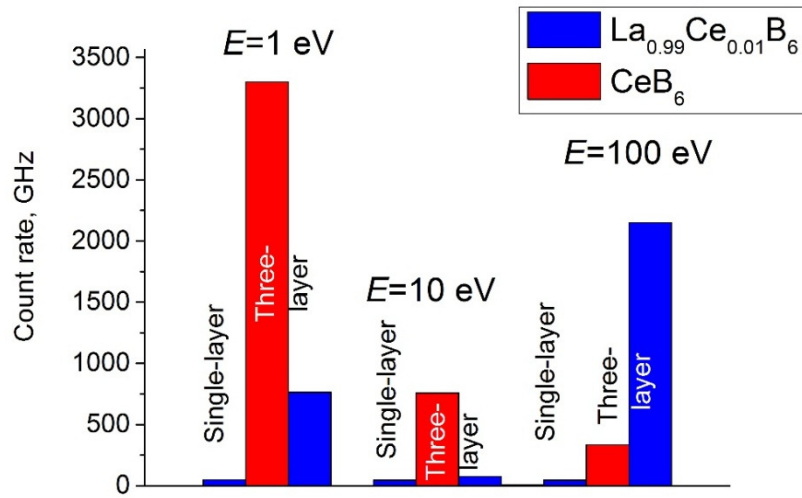


Figure 11. The value of count rate for different photon energy.

Figure 11 shows the values of parameter R for different sensor constructions and different photon energies.

As one can see the count rate is also higher for the three-layer sensor.

5. Conclusions

The obtained results allow the following conclusions to be done:

1. Following computer simulation, the three-layer TSPD sensor may register individual photons in a wide range of the electromagnetic spectrum from 0.9 to 110 eV, providing energy resolution of not less than 1 % and the count rate from tens gigahertz to terahertz.
2. For solution of a wide range of different tasks the ratio (energy resolution) / (count rate) can be varied by changing the geometric sizes of the sensor.
3. SPD with a three layer sensor can present a real concurrence to superconducting detectors.

The authors hope that the present publication will attract attention to thermoelectric detectors and that the experimental results on TSPD research will appear soon, since following the results of computer simulation, that is quite a perspective direction.

Acknowledgements

This work was supported by the RA MES State Committee of Science and Russian Foundation for Basic Research (RF) in the frames of the joint research projects SCS15RF-018 and RFBR 15-53-05047 accordingly.

The authors would like to thank Dr. A. M. Gulian for the helpful discussions.

References

1. M. D. Eisaman, J. Fan, A. Migdall, S. V. Polyakov. Single-photon sources and detectors, *Rev. Sci. Instrum.*, 2011, 82, 071101.
2. R. H. Hadfield. Single-photon detectors for optical quantum information applications. *Nat. Photonics*, 2009, 3, 696.
3. A. Acín, N. Brunner, N. Gisin, S. Massar, S. V. Scarani. Device-independent security of quantum cryptography against collective attacks. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 98, 230501.
4. C. M. Natarajan, L. Zhang, H. Coldenstrodt–Ronge, G. Donati, S. N. Dorenbos, V. Zwiller, I. A. Walmsley, H. Robert, R. H. Hadfield. Quantum detector tomography of a time-multiplexed superconducting nanowire single-photon detector at telecom wavelengths, *Opt. Express*, 2013, 21, 893.
5. H. Hemmati, A. Biswas, D. M. Boroson. Prospects for improvement of interplanetary laser communication data rates by 30 dB. *Proc. IEEE*, 2007, 95, 2082.
6. F. Marsili, V. B. Verma, J. A. Stern, S. Harrington, A. E. Lita, T. Gerrits, I. Vayshenker, B. Baek, M. D. Shaw, R. P. Mirin, S. W. Nam. Detecting single infrared photons with 93 % system efficiency. *Nat. Photonics*, 2013, 7, 210.
7. K. Inderbitzin, A. Engel, A. Schilling, K. Il'in, M. Siegel. An ultrafast superconducting Nb nanowire single-photon detector for soft X-rays. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101, 162601.
8. A. Eftekharian, H. Atikian, A. Hamed, A.H. Majedi. Plasmonic superconducting nanowire single photon detector. *Opt. Express*, 2013, 21, 3043.
9. J. J. Renema, G. Frucci, Z. Zhou, F. Mattioli, A. Gaggero, R. Leoni, M. J. A. de Dood, A. Fiore, M. P. van Exter. Nanowire superconducting single photon detectors are energy detectors. [arXiv:1301.3337v1 \[quant-ph\]](https://arxiv.org/abs/1301.3337v1) 15 Jan 2013.
10. R. Lusche, A. Semenov, K. Il'in, Y. Korneeva, A. Trifonov, A. Korneev, H-W. Hübers, M. Siegel, G. Gol'tsman. Effect of the wire width and magnetic field on the intrinsic detection efficiency of superconducting nanowire single-photon detectors. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 2013, 23, 2200205.
11. A. Pifferi, A. Torricelli, L. Spinelli, D. Contini, R. Cubeddu, F. Martelli, G. Zaccanti, A. Tosi, A. D. Mora, F. Zappa, S. Cova. Time-resolved diffuse reflectance using small source-detector separation and fast single-photon gating. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100, 138101.
12. V. C. Spanoudaki, A. B. Mann, A. N. Otte, I. Konorov, I. Torres–Espallardo, S. Paul, S. I. Ziegler. Use of single photon counting detector arrays in combined PET/MR: Characterization of LYSO–SiPM detector modules and comparison with a LSO–APD detector. *J. Inst.*, 2007, 2, 12002.
13. M. Ware, A. Migdall. Single-photon detector characterization using correlated photons: the march from feasibility to metrology. *J. Mod. Opt.*, 2004, 51, 1549.
14. S. A. Castelletto, R. E. Scholten. Heralded single photon sources: a route towards quantum communication technology and photon standards. *Eur. Phys. J.: Appl. Phys.*, 2008, 41, 18.

15. K. D. Irwin. Seeing with superconductors. *Sci. Am.*, Nov. 2006, 86.
16. B. L. Zink, J. N. Ullom, J. A. Beall, K. D. Irwin, W. B. Doriese, W. D. Duncan, L. Ferreira, G. C. Hilton, R. D. Horansky, C. D. Reintsema, L. R. Vale. Array-compatible transition-edge sensor microcalorimeter gamma-ray detector with 42 eV energy resolution at 103 keV. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89, 124101.
17. G. G. Fritz, K. S. Wood, D. van Vechten, A. L. Gyulamiryan, A. S. Kuzanyan, N. J. Giordano, T. M. Jacobs, H.-D. Wu, J. S. Horwitz, A. M. Gulian. Thermoelectric single-photon detector for X-ray / UV radiation. *Proc. SPIE*, 2000, 4140, 459.
18. A. Gulian, K. Wood, D. van Vechten, G. Fritzdet. Cryogenic thermoelectric (QVD) detectors: Emerging technique for fast single-photon counting and non-dispersive energy characterization. *J. Mod. Opt.*, 2004, 51, 1467.
19. A. A. Kuzanyan, V.A. Petrosyan, A.S. Kuzanyan. Thermoelectric single-photon detector, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2012, 350, 012028.
20. K.M. Rosfjord, J. K. W. Yang, E. A. Dauler, A. J. Kerman, V. Anant, B. M. Voronov, G. N. Gol'tsman, K. K. Berggren. Nanowire Single-photon detector with an integrated optical cavity and anti-reflection coating. *Opt. Express*, 2006, 14, 527.
21. C. M. Natarajan, M. G. Tanner, R. H. Hadfield. Superconducting nanowire single photon detectors: Physics and applications. *Supercond. Sci. Technol.*, 2012, 25, 063001.
22. G. Gol'tsman, O. Okunev, G. Chulkova, A. Lipatov, A. Semenov, K. Smirnov, B. Voronov, A. Dzardanov, C. Williams, R. Sobolewski. Picosecond superconducting single-photon optical detector. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79, 705.
23. K.K. Berger. Superconducting Nanowire Single-Photon Detectors, <http://ridl.cfd.rit.edu/products/talks/DVW/Karl%20Berggren/111010-rochester%20final.pdf>
24. V. A. Petrosyan. Hexaborides of rare earths as a sensor material for thermoelectric single-photon detectors, *J. Contem. Phys. (Arm. Acad. Sci.)*, 2011, 46, 125.
25. A. A. Kuzanyan, A. S. Kuzanyan. Thermoelectric nanowire single-photon detector. *Proc. SPIE*, 2013, 87730L.
26. A. A. Kuzanyan. Nanosensor for thermoelectric single-photon detector. *Nano Studies*, 2014, 9, 93-102.
27. A. Kuzanyan, V. Nikoghosyan, A. Kuzanyan. Modeling of kinetic processes in thermoelectric single photon detectors. *Proc. SPIE*, 2015, 9504, 950400.
28. A. Kuzanian, V. Nikoghosyan, A. Kuzanyan. CeB₆ Sensor for thermoelectric single-photon detector. *Sensors & Transducers*, 2015, 191, 57.
29. A. Kuzanyan, A. Kuzanyan, V. Nikoghosyan, Multi-layer sensor of thermoelectric detector. *Armenian Patent # 2946*, 2015.
30. A. A. Kuzanyan, A. S. Kuzanyan, V. R. Nikoghosyan, V. N. Gurin, M. P. Volkov. Investigation of processes of heat propagation in multilayer sensor of thermoelectric single-photon detector. *J. Contemp. Phys. (Arm. Acad. Sci.)*, 2016, 51, 181.
31. A. S. Kuzanyan, A. A. Kuzanyan, V. R. Nikoghosyan, V. N. Gurin, M. P. Volkov. Thermoelectric single-photon detector on the base of W / (La,Ce)B₆ / W multi-layer sensor. In: *Proc. 2nd Int. Conf. Sensors & Electronic Instr. Adv.* 2016, Barcelona, Castelldefels, 140.

32. A. A. Kuzanyan. Computer simulation of heat distribution processes in W/(La,Ce)B₆/W sensor of thermoelectric detector. *J. Contemp. Phys. (Arm. Acad. Sci.)*, 2016, 51, 484.
33. C. T. Chantler. Theoretical form factor, attenuation, and scattering tabulation for $Z = 1 - 92$ from $E = 1 - 10$ eV to $E = 0.4 - 1.0$ MeV. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1995, 24, 71.

PRODUCTION OF NANO B₄C–ZrB₂ COMPOSITE POWDERS VIA SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS (SHS) AND EFFECTS OF FUNCTIONAL ADDITIVES ON THE SHS OF MONOLITHIC ZrB₂

M. Bugdayci^{1,2}, A. Turan², K. Benzesik¹, O. Yucel¹

¹Metallurgical & Materials Engineering Department
Faculty of Chemical & Metallurgical Engineering
Istanbul Technical University
Maslak, Istanbul, Turkey
mbugdayci@itu.edu.tr

²Chemical & Process Engineering Department
Faculty of Engineering
Yalova University
Yalova, Turkey

Accepted December 1, 2016

Abstract

There are many production methods for the synthesis of boride and carbide based advanced nano ceramics such as carbothermic reduction, synthesis from elements, gas phase reactions and self-propagating high-temperature synthesis (SHS). SHS is one of the important methods to synthesize advanced materials such as abrasives, cutting tools and polishing powders, resistive heating elements, shape-memory alloys, high-temperature structural alloys, master alloys, neutron attenuators as well as conventional metals and their alloys. In the present study, before the experiments, advanced thermochemical simulations of the processes were investigated in detail by using FactSage 6.2 thermochemical simulation software. In addition, the adiabatic temperatures were calculated for each system. In the first experimental set, the production parameters of B₄C–ZrB₂ composite powders were investigated for various proportions of B₄C–ZrB₂ composite ratios via SHS. The optimum SHS conditions were determined as ZrO : Mg : B₂O₃ = 1 : 3 : 6 molar ratio for ZrB₂ and C : B₂O₃ : Mg = 1.6 : 2 : 6 for B₄C predicted, respectively. In the second experimental set, effects of functional additives (KCl₄ and NaCl) were investigated to improve reduction efficiency and surface area of monolithical SHS synthesis of ZrB₂. In the experimental set in question, functional additive addition ratios were 2.5 and 5 wt. % (in comparison to the charge) for each additive type. XRD patterns showed that the main phases of the SHS products were MgO containing phases and ZrB₂. After the SHS stage, ZrB₂ was separated from byproducts (MgO, Mg₃B₂O₆ and Mg₂B₂O₅) by HCl acid leaching. From the samples produced by KCl₄ and NaCl addition, Mg₃B₂O₆ and MgB₄O₇ phases could not be removed by using 1.88 M HCl solution at 1/20 S/L ratio for 60 min at 80°C leaching conditions. On the other hand, BET analysis showed that the SHS products (after leaching) have higher surface area (KCl₄: 3.35 m²/ g, NaCl: 3.05 m² / g) than that of the experiments, which were done without functional additives (2.20 m² / g).

1. Introduction

Zirconium diboride (ZrB₂) is a candidate material for corrosion resistant materials for furnaces, nozzle and armor materials, high temperature and aerospace applications due to its high melting temperature (3027 °C), high hardness (23 GPa), low theoretical density (6.1 g / cm³), high electrical (~ 10⁷ S / m) and thermal (60 – 120 W / mK) conductivity, excellent corrosion and thermal shock resistance. However, applications of monolithic ZrB₂ at high temperatures are limited due to low fracture toughness and poor oxidation. Also, fully dense ZrB₂ ceramics have been hardly obtained because of high melting temperature and strong covalent bonding characteristics [1 – 3].

ZrB₂ has *sp*², *sp*³ electron configuration, it enables strong covalent connections. ZrB₂ has A₁B₂ crystal structures. **Figure 1** presents schematic view of this structure [4].

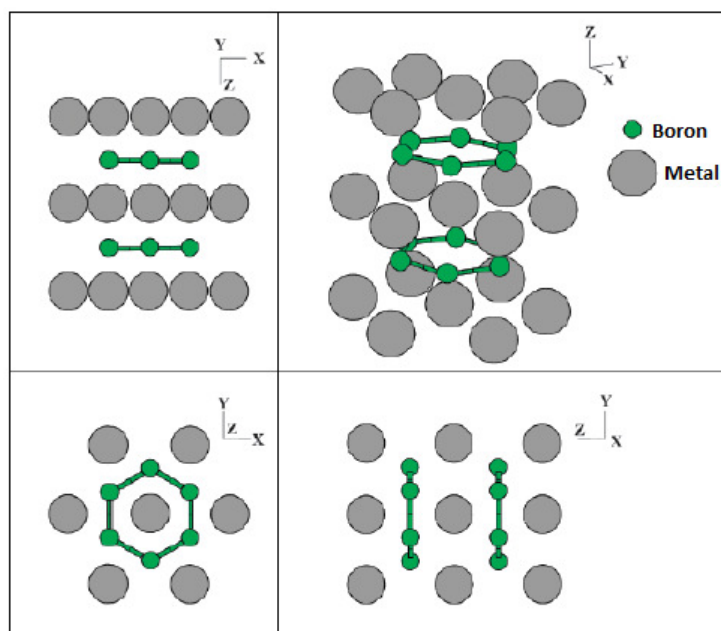


Figure 1. Schematic view of A₁B₂ crystal structures [4].

According to the crystal model in **Figure 1**, strong covalent bond of boron compounds blocks grain growth along the axis, on the other hand, it allows Z axis. Thus, there is a big difference between thermal expansion coefficient of X and Z axis. ZrB₂ has the second highest oxidation resistance after HfB₂. Borides oxidation strengths can be aligned as HfB₂ > ZrB₂ > TiB₂ > TaB₂ > NbB₂, respectively [5].

Boron carbide (B₄C) is also a member of non-metallic hard materials group like zirconium diboride. The first boron carbide synthesis was realized by Joly in 1883. There are many boron carbide phases such as B_{4.3}C and B_{10.4}C but commercial boron carbide structure is desired as stoichiometrically 4 : 1 = boron : carbide ratio. The amount of carbon atoms in the boron carbide ranges from 8.8 to 20 % by weight. The atomic structure of B₄C consists of an icosahedron B₁₁C with the carbon atom staying at a polar site, and a chain C–B–C. B₄C and a-boron are nor molecular, nor *inverted molecular* crystals. Rather, they should be considered as members of a new class of covalently bonded materials [6]. **Figure 2** presents the crystal structure of boron carbide.

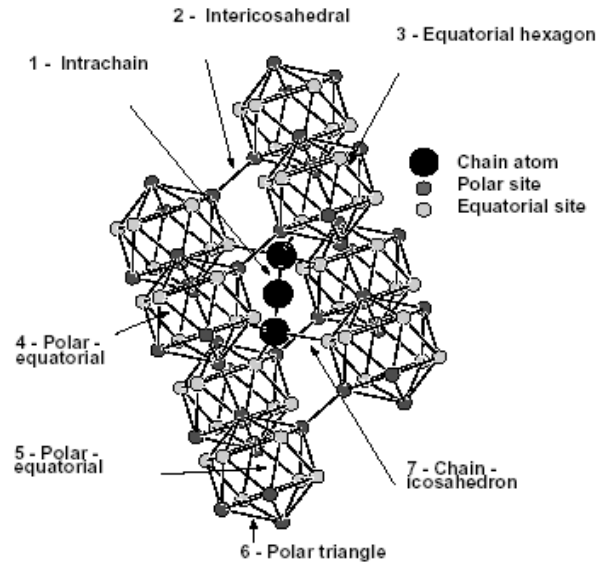


Figure 2. Schematic view of boron carbide crystal structure [7].

Boron carbide has many unique properties such as low density (2.52 g / cm^3), high hardness ($2900 - 3580 \text{ kg / mm}^2$), high wear resistance, high melting point ($2445 \text{ }^\circ\text{C}$), high mechanical strength, low thermal conductivity, neutron absorption capability (Neutron capture cross section is 600 barn.), resistance to chemical agents [8]. Thus, boron carbide has many application areas. Boron carbides application areas are given in **Table 1**.

Table 1. Application areas of boron carbide [8].

Application area	Method of application
Nuclear industry	Neutron absorber, poison pellets. Radiation protection & shielding (^{10}B rich boron carbide).
Reinforcement	Metal matrix composites, lightweight cermets, aluminum matrix boron carbide composite ($\text{B}_4\text{C}/\text{Al}$) used for bicycle frames.
Raw material	For production of other boron containing materials such as TiB_2 .
Solid fuel	HTPB/ boron carbide based propellants for ducted rockets.
Boriding agent	Boron carbide is one of the raw materials used in boriding agents. Boriding (boronizing) is a surface treatment (pack cementation) method. Boride surface layer(s) is formed after the treatment. The hardness and the wear resistance of the surface are greatly improved.
Welding electrodes	Welding rods containing boron carbide are used to improve the wear resistance of surface.
Refractory industry	As an antioxidant additive in $\text{MgO}-\text{C}$ bricks.

Both ZrB_2 and B_4C powders have unique features, ZrB_2 and B_4C advanced composite ceramics are candidate materials for combining their high technological properties.

Many synthesis techniques are available commercially or in laboratory scale for the production of ZrB_2 and B_4C . Carbothermic [9 – 11] and SHS [12, 13] of mixed oxides of zirconium and boron, mechanical alloying [14, 15], synthesis from elements [16], sol-gel [17] and aluminum melt reaction [18] processes are among the most remarkable processes to synthesize ZrB_2 and B_4C .

The self-propagating high-temperature synthesis (SHS) process is an alternative method, which is used to produce intermetallics, advanced ceramics, refractory materials, carbides, borides and nitrides. This process presents many favors such as short processing time, low energy requirement, carbonless products, and ceramic powders having nano scale grain size and low cost. In SHS process, the ignition starts the reaction and it propagates through the mixture [19].

In this study, the production conditions of B₄C–ZrB₂ advanced ceramic composites by using (SHS) method were investigated. Experiments were conducted in two stages including SHS synthesis and acidic leaching to purify the SHS reaction products. In the second stage of the experiments, the effects of functional additives (KCl₄ and NaCl) on the SHS of monolithical ZrB₂ were investigated.

2. Theoretical background

The advanced thermochemical simulations of the reactions were investigated in detail including different ratios of initial mixtures, as well as different initial temperatures in order to reduce the number of experiments. In addition, the adiabatic temperatures were calculated for each system by using FactSage 6.2 thermochemical simulation software. The adiabatic temperature (T_{ad}) has an important role, which specifies if a reaction self-propagates or not. It must be higher than 1527 °C. SHS reaction of B₄C and ZrB₂ are shown in Eqs. (1) and (2) respectively. The adiabatic temperature of Eqs. (1) and (2) was calculated as 2323 and 2120 °C, respectively.



Mg is used as a reductant, because SHS products must be purified in HCl containing aqueous media to obtain clean B₄C and/or ZrB₂ phases. MgO dissolution reaction in an aqueous HCl solution is given in Eq. (3):

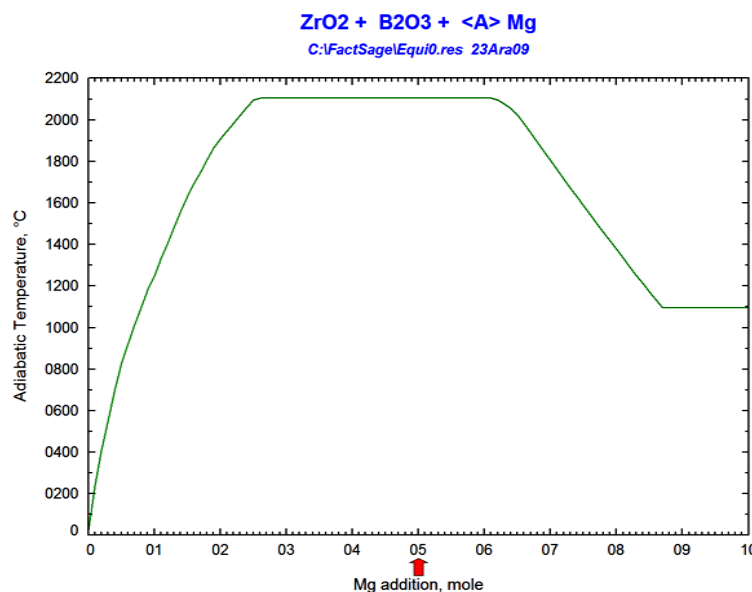
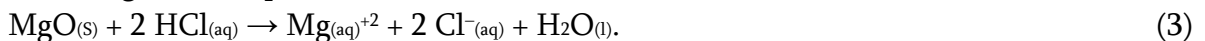


Figure 3. Effect of Mg addition on the adiabatic temperature of the SHS reaction of ZrB₂.

In thermodynamic calculation step, firstly effect of Mg addition on the reaction adiabatic temperature was investigated for ZrB₂. **Figure 3** reveals the change of T_{ad} with the addition of Mg. According to **Figure 3** adiabatic temperature increases up to 6 mol of Mg, after 6 mol Mg addition it dramatically decreases, so Mg addition ratio from 2.5 to 6 mol gives the highest adiabatic temperature values.

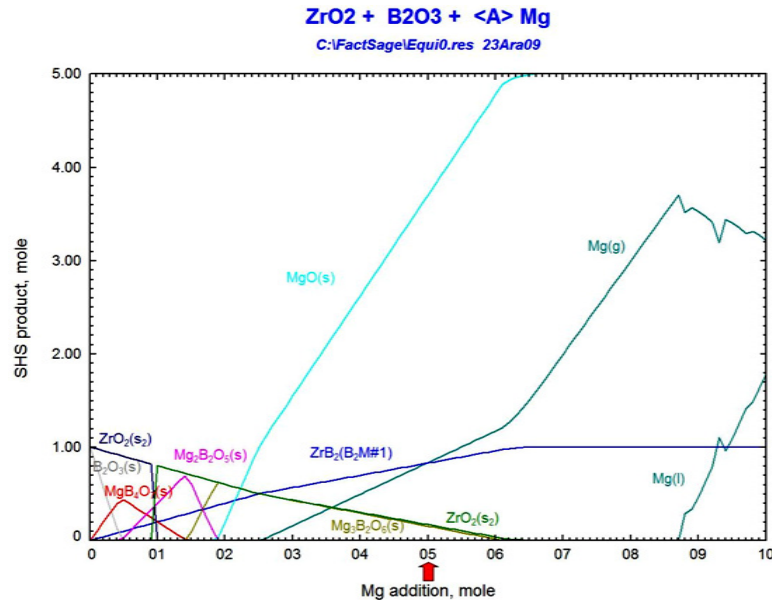


Figure 4. Thermochemical predictions of SHS products for the SHS reaction of ZrB₂.

After the determination of optimum adiabatic temperature condition, in the second step of thermochemical calculation, possible SHS products were simulated for ZrB₂ via FactSage 6.2 database (**Figure 4**). It clearly shows that ZrB₂ phases can be obtained after 5 mol Mg addition, and high amount of Mg phases are determined as well. Thus, in order to eliminate magnesium and magnesium borate phases leaching step was applied.

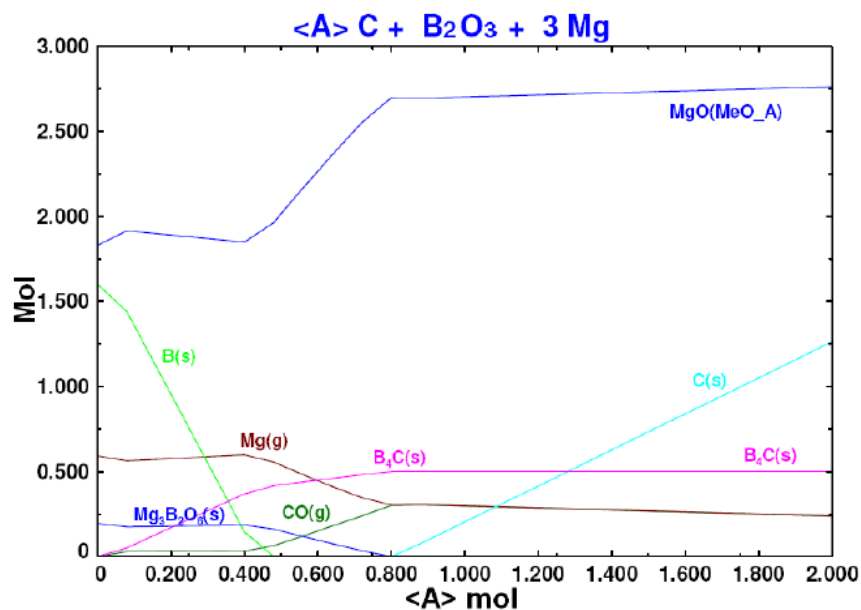


Figure 5. Thermochemical predictions of SHS products for the SHS reaction of B₄C.

After the determination of ZrB₂ thermodynamic simulation, boron carbide was thermochemically investigated. In that system the magnesium has a similar effect as in ZrB₂ experiments; it increases adiabatic temperature [19]. Effects of varying C ratio in reactants were investigated for the possible phases of SHS products. The possible SHS phases of B₄C are shown in **Figure 5**. After 0.7 mol C addition, B₄C is on very stable solid state phase.

3. Experimental

In the first step of the experiments, the production of B₄C–ZrB₂ composite powders were tried to practice by SHS method using technical grade ZrO₂, technical grade B₂O₃ (obtained from calcination of domestic product H₃BO₃ – technical grade, Eti Mine), carbon black with the addition of reductant Mg powders. Purity and particle size of the raw materials were given in **Table 2**. After SHS reactions, obtained SHS products, containing B₄C, ZrB₂, MgO, Mg₃B₂O₆ and Mg₂B₂O₅, were leached with HCl to remove MgO, Mg₃B₂O₆ and Mg₂B₂O₅ phases.

Table 2. Purity and particle size of the raw materials.

Reaction powders	Purity, wt. %	Particle size, μm
Mg	99.90	< 150
H ₃ BO ₃	99.50	–
B ₂ O ₃	97.00	< 53
ZrO ₂	99.50	–
C	98.00	–

Table 3. Composition of SHS reactant mixtures.

Exp. #	Composite ratio, wt. %	Component, g			
		ZrO ₂	B ₂ O ₃	C	Mg
1	100B ₄ C – 0ZrB ₂	0.00	45.74	6.30	47.92
2	90B ₄ C – 10ZrB ₂	3.63	43.21	5.67	47.42
3	80B ₄ C – 20ZrB ₂	7.26	40.69	5.04	46.93
4	70B ₄ C – 30ZrB ₂	10.89	38.16	4.41	46.44
5	60 B ₄ C – 40ZrB ₂	14.52	35.64	3.80	45.95
6	50 B ₄ C – 50ZrB ₂	18.00	33.12	3.15	45.46
7	40 B ₄ C – 60ZrB ₂	21.80	30.60	2.52	44.96
8	30 B ₄ C – 70ZrB ₂	25.41	28.07	1.90	44.97
9	20B ₄ C – 80ZrB ₂	29.04	25.54	1.26	44.00
10	10 B ₄ C – 90ZrB ₂	32.70	23.02	0.63	43.49
11	0B ₄ C – 100ZrB ₂	36.34	20.56	0.00	43.03

Akkas et al. had investigated the SHS of ZrB₂. They conducted the experiments to understand the effects of the initial molar ratios of Mg and B₂O₃ on the SHS experiments and the effects of temperature, duration, solid/liquid ratio and acid concentration on leaching experiments. They determined the optimum SHS ZrB₂ production condition as ZrO : Mg : B₂O₃

(1 : 3 : 6) molar ratio using 1.88 M HCl solution at 1/20 S/L ratio, 80 °C for 60 min [20]. In addition, Alkan et al. had reported optimum boron carbide production conditions via SHS process as C : B₂O₃ : Mg (1.6 : 2 : 6) and they were determined to be in solution temperature at 80 °C using 12.06 M HCl solution at 1/5 solid/liquid ratio [19]. According to these data, eleven initial SHS mixtures were prepared at the different ratios of B₄C and ZrB₂ from 100 % B₄C – 0 % ZrB₂ to 0 % B₄C – 100 % ZrB₂ (Table 3). The flowchart of SHS experiments is given schematically in Figure 6.

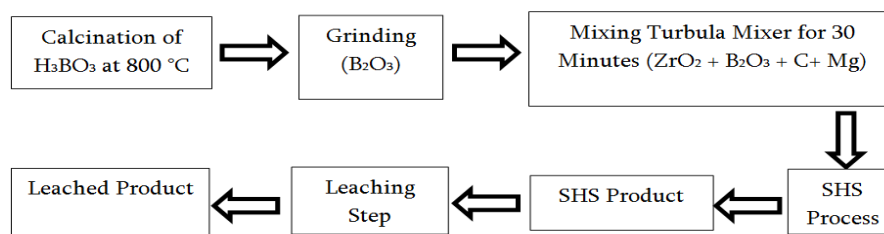


Figure 6. Flowchart of SHS experiments.

In the last experimental set, effects of functional additives (KCl₄, NaCl) on the monolithic SHS of ZrB₂ were investigated, and the same leaching parameters were applied as the first experimental set.

SHS experiments were conducted in a copper crucible under atmospheric conditions. But, Ar atmosphere was also used in the experiments, which were conducted with functional additives. The initial mixture was prepared from the dried powders at different molar ratios. The powder mixtures were compacted after charging in copper crucible. W resistance wire was placed on the mixture surface and the crucible was closed by using a graphite lid. For the functional additive experiments, the crucible atmosphere was purged for 10 min under flow of argon gas. Then, the reaction was realized by passing the electricity through the wire. After SHS reaction was completed, products stayed extra 20 min under argon atmosphere. Sponge like sintered black product was obtained at the end of experiments. Increasing in the quantity of magnesium resulted in the evaporation of magnesium due to overheat that was generated by the increase in specific heat value of reduction reaction. The increase in the addition of boron oxide resulted in the increase in magnesium boride formations.

4. Results and discussion

In the first experimental set, the change B₄C–ZrB₂ ratio was investigated. According to FactSage data, 5 and 6 mol of Mg addition provide the optimum adiabatic condition for production of ZrB₂ powders. In all SHS experiments, 1 mol ZrO₂, 3 mol B₂O₃ and 6 mol Mg were setted (Eq. (4)). Alkan et al. had precisely determined optimum boron carbide production conditions via SHS process as 2 mol B₂O₃, 1.6 mol carbon and 6 mol Mg (Eq. (5)).

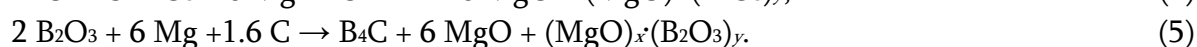
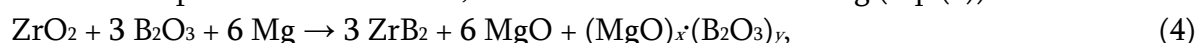


Figure 7 presents XRD pattern of the SHS products of the first 4 experiments in question. Patterns show that there are many magnesium oxide and magnesium boride phases right along with B₄C–ZrB₂. XRD results show many Mg based phases, to eliminate these undesired phases, two different leaching processes were carried out. The SHS products were leached by HCl solution. Table 4 shows the initial conditions of the first and the second type of leaching

experiments. X-ray diffraction analysis showed that SHS products contained B₄C, ZrC, ZrB₂ and MgO. They appeared to be the main phases together with ZrO₂, (Zr,Mg)O₂, Zr₃O, Mg₃B₂O₆ and Mg₂B₂O₅. In the leaching experiments, it was possible to achieve rid of the impurities like MgO, Mg₃B₂O₆ and Mg₂B₂O₅ by using HCl solution but not dissolving zirconium based phases (zirconium oxide, zirconium magnesium oxide etc.).

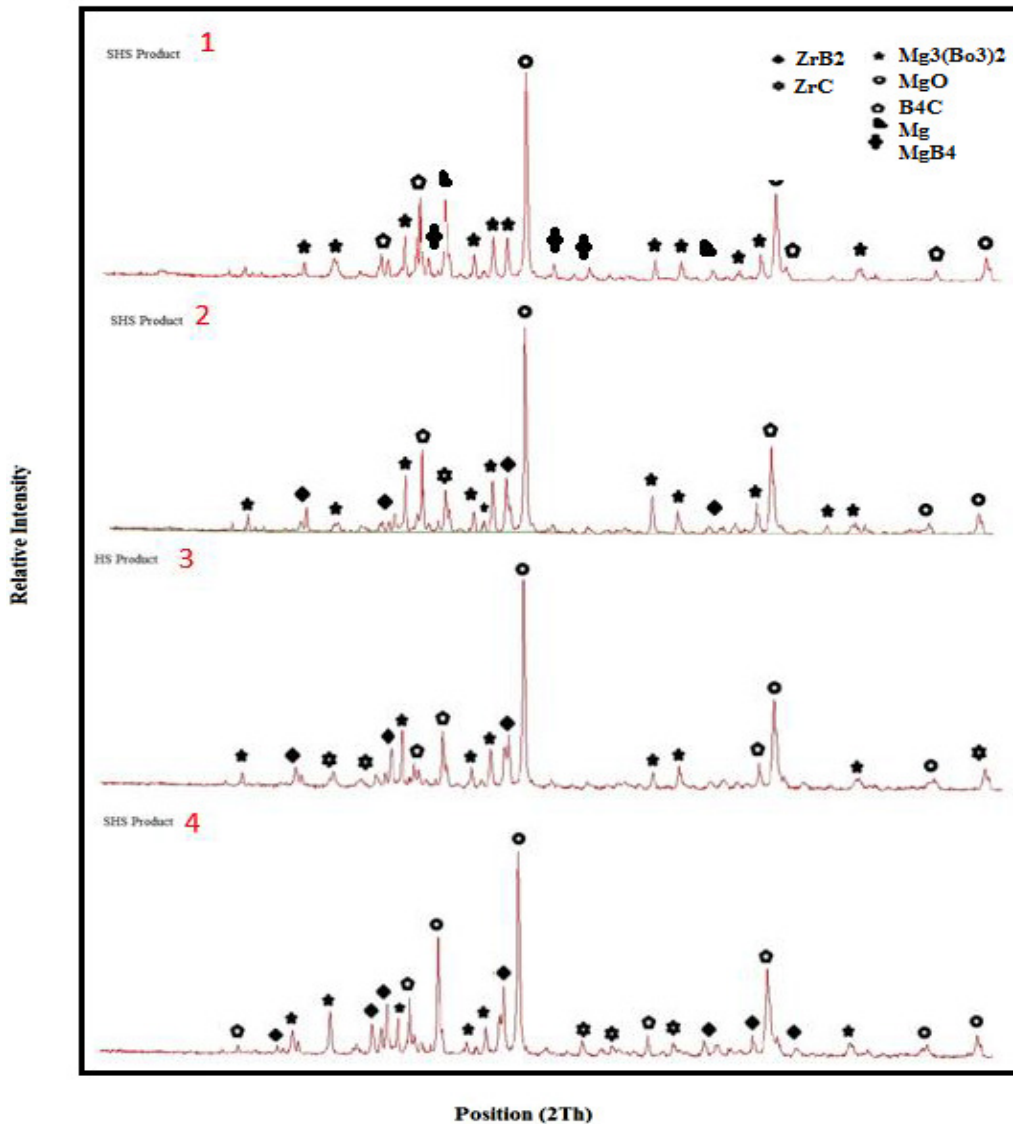


Figure 7. XRD patterns of SHS products.

Table 4. Initial conditions of leaching experiments.

	Type 1	Type 2
Weight of solid phase	20 g	20 g
S/L ratio	1/5	1/5
Leaching temperature	Room temperature	85 °C
Leaching time	60 min	60 min
HCl concentration	37 %	37 %
Stirring rate	400 rpm	400 rpm

Figure 8 presents XRD results of leached products and Figure 9 presents comparison of XRD results between the first type and the second type leached products.

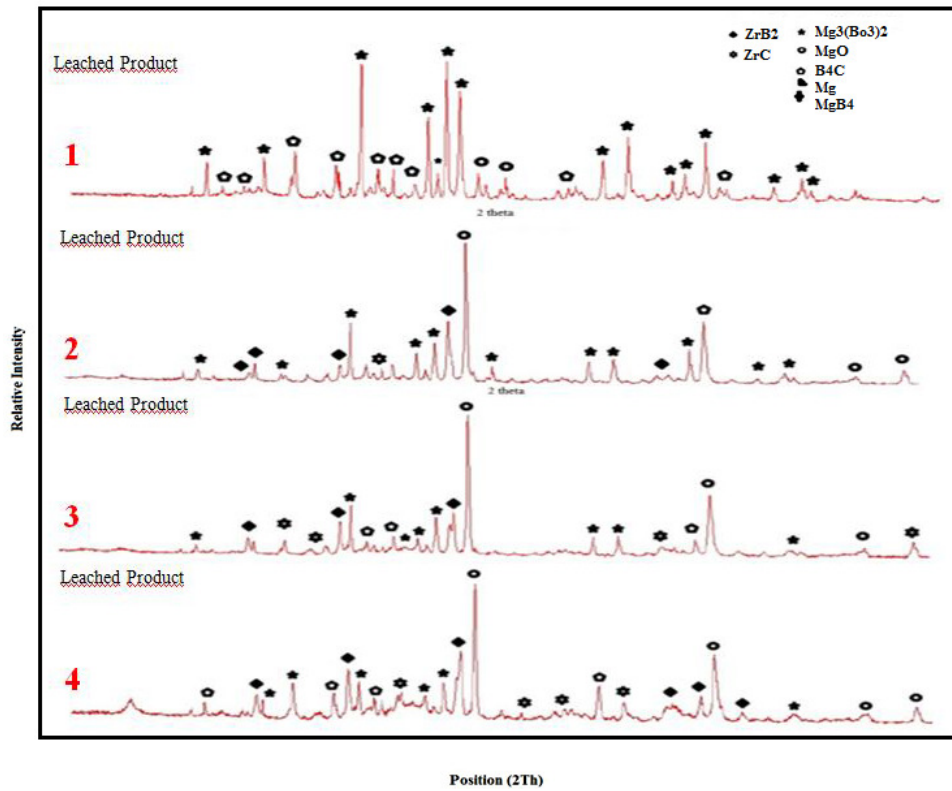


Figure 8. XRD patterns of leached SHS products.

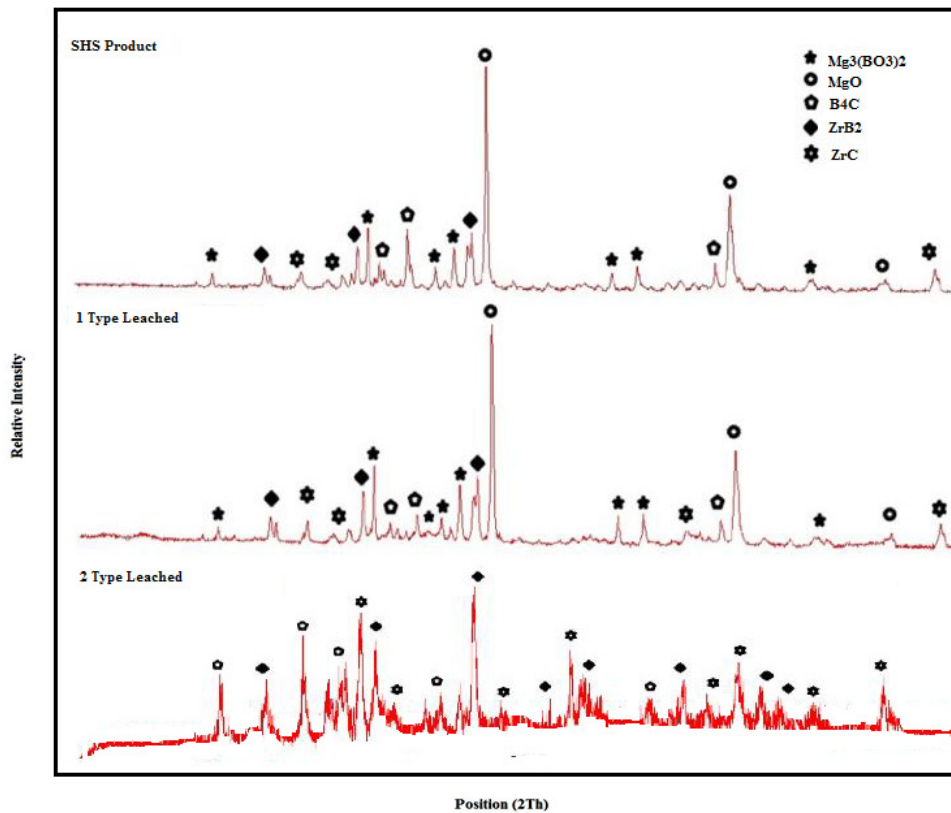


Figure 9. Comparison on the XRD patterns of the first type and the second type leached products.

Due to **Figures 8** and **9**, Mg and magnesium boride phases cannot be eliminated by leaching at room temperature. **Figure 9** shows that all Mg phases were eliminated and B_4C - ZrB_2 composites were produced successfully at the leaching temperature of 85 °C. On the other hand, ZrC phase was detected in XRD pattern. It was not planned on the preparation step of the experiments. Thus, the final product of leached SHS powder was ZrB_2 - B_4C -ZrC for all composite proportions without individually synthesized B_4C and ZrB_2 experiments.

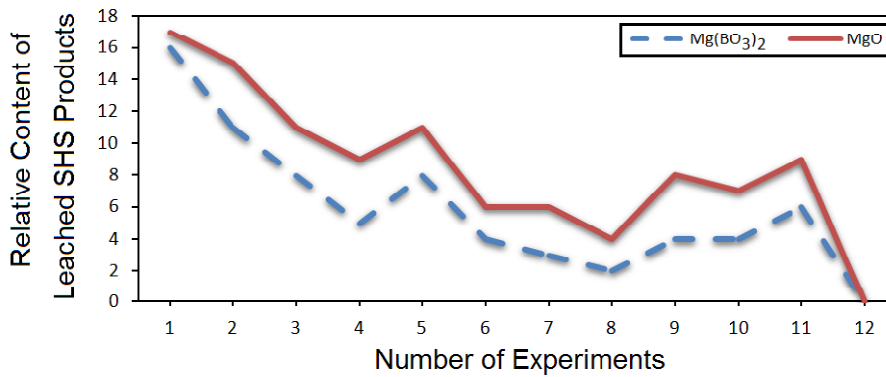


Figure 10. Mg content of the products after leaching.

After SHS and leaching steps, all products were analyzed chemically. **Figure 10** presents Mg contents of the products after the leaching step.

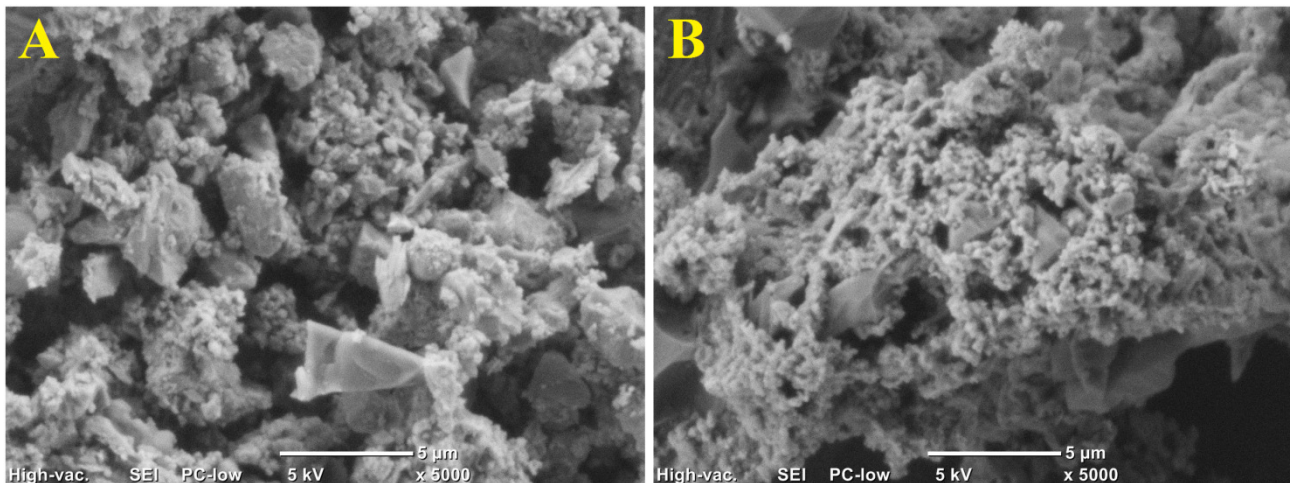


Figure 11. SEM micrographs of 70% B_4C - 30% ZrB_2 composite SHS powders: (A) SHS product , (B) leached SHS product (JEOL™ JCM6000 NeoScope).

The scanning electron microscopy (SEM) micrograph of the SHS 70 % B_4C – 30 % ZrB_2 composite powder before and after leaching step was given in **Figure 11** as well.

In order to determine the surface area of powders, SHS products and leached products characterized by BET analysis technique, the specific surface area of powders was increased from 1.04 to 2.20 m² / g after leaching process.

From the first experimental set, it was understood that production of ZrB_2 - B_4C -ZrC advanced composite ceramic is possible. Specific surface area is very important parameter for the powders, because higher surface area makes sinterability easier. In the second experimental set, in order to improve the surface area of powders, some functional additives were added to the initial SHS mixtures and their effects were investigated. In these experiments, the investigation was focused on ZrB_2 powders. The experiments were carried out with the addition

of functional additives as 2.5 and 5%, respectively NaCl and KCl₄. **Figure 12** clearly shows that formation of magnesium, magnesium oxide and magnesium boride phases were increased with the addition of NaCl. The same effect was repeated for KCl₄ experiments.

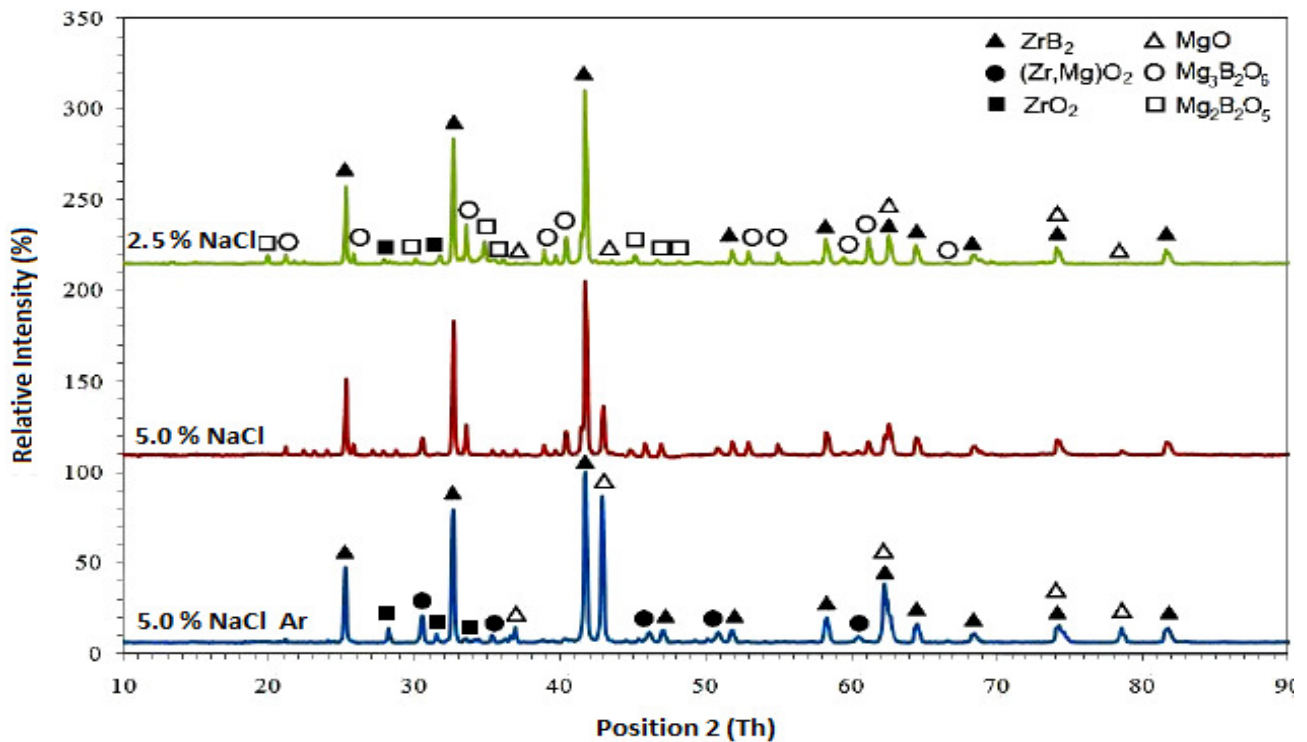


Figure 12. XRD patterns of SHS products with NaCl.

On the other hand, addition of NaCl and KCl₄ negatively affected the purity of SHS ZrB₂ powders after the same leaching conditions, all undesired phases cannot be eliminated, **Figures 13** and **14** show the results.

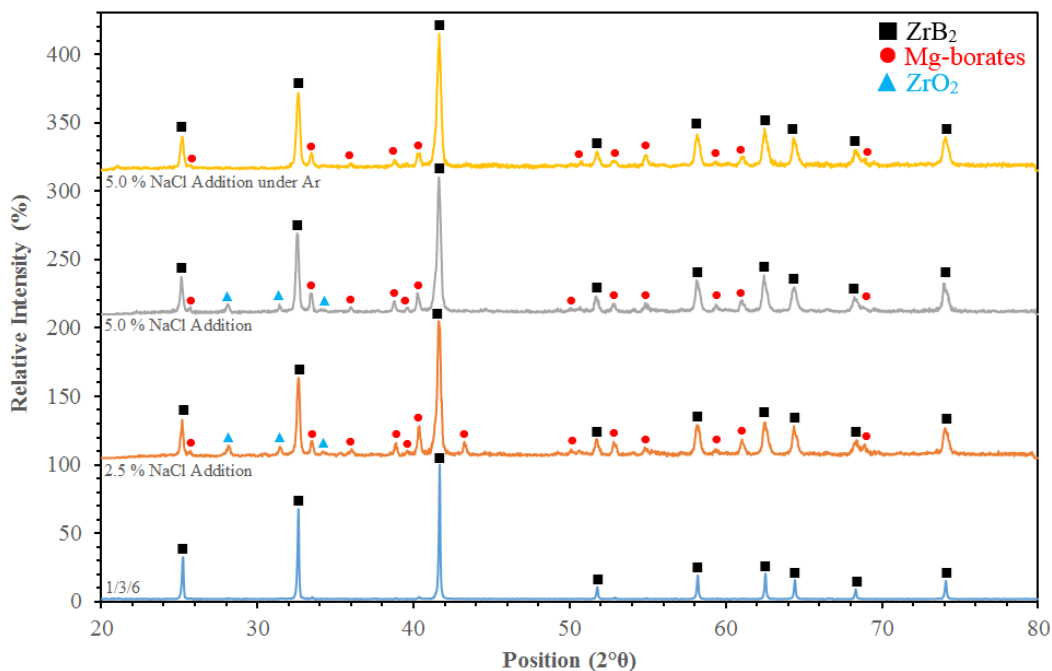


Figure 13. XRD patterns of leached and NaCl added SHS experiments under atmospheric conditions and argon atmosphere.

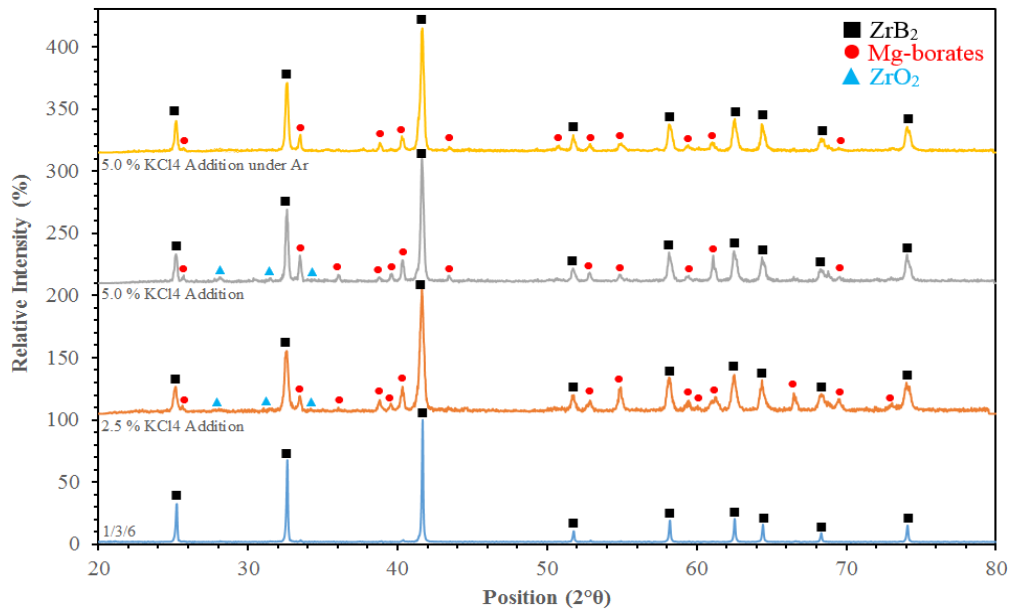


Figure 14. XRD patterns of leached and KCl₄ added SHS experiments under atmospheric conditions and argon atmosphere.

Table 5. BET analysis results of different monolithic ZrB₂ SHS products.

Material type	Surface area, m ² / g
SHS product	1.04
Leached SHS	2.20
5 wt.% NaCl added	3.05
5 wt.% KCl ₄ added	3.35

Finally specific surface area of powders were calculated by using BET analysis, it is given in detail in **Table 5**. BET analysis shows that leached product has higher surface area than SHS powders, and functional additives improved surface area of powders as well. Thus, the sinterability of SHS products was increased.

5. Conclusions

SHS process was investigated for B₄C–ZrB₂ composite powders. Furthermore, the effects of functional additives on the SHS of monolithic ZrB₂ powders were tried to determine.

For B₄C–ZrB₂ composite powders, B₂O₃–C and ZrO₂–B₂O₃ were used as raw material with magnesium powder as reductant. SHS experiments were conducted under atmospheric conditions for B₄C–ZrB₂ composite SHS experiments and, under atmospheric conditions and Ar atmosphere for the experiments, in order to investigate the functional additives. They were followed by HCl acid leaching to purify B₄C–ZrB₂ powders. XRD analysis showed that SHS products consist of MgO, Mg₃B₂O₆ phases along with B₄C and ZrB₂ phases. MgO and Mg₃B₂O₆ phases were successfully eliminated after leaching step. In addition, it was not planned the production of zirconium carbide phases, however, ZrC formation was observed in the SHS products.

KCl₄ and NaCl additives negatively affected on the purification of monolithic ZrB₂ phase on leaching. Mg₃B₂O₆ and MgB₄O₇ phases could not be removed with 1.88 M HCl solution at 1/20 S/L ratio for 60 min at 85 °C. On the other hand, BET analysis indicated that the products had higher surface area with KCl₄ (3.35 m² / g) and NaCl (3.05 m² / g) additives than that of the experiments, where the functional additives were not used (2.20 m² / g). It is clearly seen that the use of KCl₄ and NaCl functional additives is a remarkable choice to synthesize ceramic powders having the greater specific surface area results for monolithic ZrB₂ powders, if the leaching step can be modified to purify the SHS products.

References

1. H. Wang, C. Wang, X. Yao, D. Fang. J. Am. Ceram. Soc., 2007, 90, 1992-1997.
2. W. B. Tian, Y. M. Kan, G. J. Zhang, P. L. Wang. Mater. Sci. Eng. A, 2008, 487, 568-573.
3. R. Tu, H. Hirayama, T. Goto. J. Ceram. Soc. Jpn., 2008, 116, 431-437.
4. W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, I. G. Talmy, J. A. Zaykoski. Am. Ceram. Soc., 2007, 90, 1347-1364.
5. R. A. Cutler. In: ASTM Engineered Materials Handbook, 4th Ed., 1991, 787-803.
6. N. Cho. PhD Thesis. 2006, Georgia Inst. Technol.
7. M. Alkan. MSc Thesis. 2008, Istanbul Tech. Univ.
8. F. Cinar Sahin. Lecture Note: Production of Hard Metal Compounds. 2007, Istanbul Tech. Univ.
9. C. Subramanian, T. S. R. Ch. Murthy, A. K. Suri. Int. J. Ref. Met. & Hard Mater., 2007, 25, 345-350.
10. S. H. Kang, D. J. Kim. J. Eur. Ceram. Soc., 2007, 27, 715-718.
11. K. Kurtoğlu. MSc Thesis. 2007, Istanbul Tech. Univ.
12. U. Demircan. MSc Thesis. 2004, Istanbul Tech. Univ.
13. E. Bilgi, H. E. Çamurlu, B. Akgün, Y. Topkaya, N. Sevinç. Mater. Res. Bull., 2008, 43, 873-881.

14. W.-M. Tang, Zh.-X. Zheng, Y.-Ch. Wu, J.-M. Wang, J. Lü, J.-W. Liu. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2006, 16, 613-617.
15. Y. Hwang, J. K. Lee. *Mater. Lett.*, 2002, 54, 1-7.
16. J. Schmidt, M. Boehling, U. Burkhardt, Y. Grin. *Sci. & Technol. Adv. Mater.s* 2007, 8, 376-382.
17. L. Baca, N. Stelzer. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2008, 28, 907-911.
18. P. Li, Y. Wu, X. Liu. *Mater. Res. Bull.*, 2013, 48, 2044-2048.
19. M. Alkan, M. S. Sonmez, B. Derin, O. Yucel. *Solid State Sci.*, 2012, 14, 1688-1691.
20. B. Akkas, M. Alkan, B. Derin, O. Yucel. *Adv. Sci. & Technol.*, 2010, 63, 251-256.

MECHANICAL ALLOYING AND PROCESSING OF NANO-MATERIALS BY HIGH ENERGY MECHANICAL MILLING

H. Kurama

Boron Research Center
Eskişehir Osmangazi University
Eskişehir, Turkey
hkurama@ogu.edu.tr

Accepted November 7, 2016

Abstract

In recent years, mechanical alloying (MA) has recognized as an attractive solid state nano powder fabrication method, which explores the simple operations for mass production and low economical processing method. The actual process of MA starts with mixing of the powders in the right proportion and loading the powder mix into the mill along with the grinding medium. This mix is then milled for the desired time interval until a steady state is reached, when the composition of every powder particle is the same as the proportion of the elements in the starting powder mix. The milled powder is then consolidated into a bulk shape and heat treated to obtain the desired microstructure and properties. Thus, the important components of the MA process are the raw materials, the mill, and the process variables. In this paper fundamental aspect of MA and effected factors involved in the selection of raw materials, types of mills, and process variables are overviewed. Except of well known examples, the paper has also extended concerning with the performed researches on the production of MgB_2 by use of high-energy mechanical milling methods. In the synthesis of MgB_2 , as bulk, wire or thin film form the structure of the precursor powders, is very critical to obtain good superconducting properties. Ductile deformation behavior at low temperatures and small grain size, which enhance the grain boundaries, are accepted as a favorable preconditions of achieving the high quality MgB_2 .

1. Introduction

Nanocrystalline materials, with grain sizes usually in the range of 10 – 300 nm, have been of interest of more than 20 years and this looks like to be continued in near future. The main reason of this interest can be attributed to their unusual properties based on the high concentration of atoms in interfacial structures and the relatively simple ways of their preparation [1 – 3]. Nanocrystalline materials are generally characterized by a large volume fraction of grain boundaries. Because of the extremely small size of the grains and increased fraction of the atoms located in the grain boundaries allow significant improvement of the mechanical, chemical and physical properties of the powder and, thus, the material exhibits enhanced combinations of physical, mechanical, and magnetic properties such as increased strength/hardness, improved toughness, reduced elastic modulus and ductility, enhanced diffusivity, higher specific heat, enhanced thermal expansion coefficient, and finally superior soft magnetic properties compared with conventional coarse-grained polycrystalline materials, i.e., > 1 μm [4].

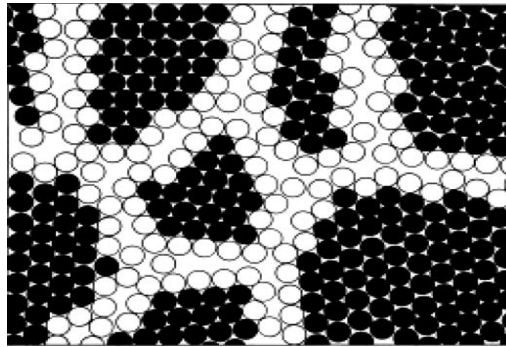


Figure 1. Illustration of nanostructured material. The atoms in the centers of the crystals are indicated in black. The ones in the boundary core regions are represented as open circles [4].

The schematic depiction of a nanocrystalline material is given in **Figure 1**. The grain-boundary atoms are white and are not clearly associated with crystalline symmetry. As the grain size is decreased, an increasing fraction of atoms can be ascribed to the grain boundaries due to the increased volume fraction.

In process metallurgy, significant improvements in mechanical, chemical, and physical properties can mainly be achieved through chemistry modifications by applying conventional thermal, mechanical, and thermo-mechanical processing methods. However, in recent years, the increasing demands for “hotter, stronger, stiffer, and lighter” materials than traditional ones have been led to the design and development of advanced materials [5]. Amongst many such processes, which are in commercial use, rapid solidification from the liquid state, mechanical alloying, plasma processing, and vapor deposition have been receiving serious attention from researchers [6 – 9]. The central underlying theme in all these techniques is to synthesize materials in a non-equilibrium state by “energizing and quenching”. Amongst them the advantage of using mechanical alloying (MA) for the synthesis of nanocrystalline materials lies in its ability to produce bulk quantities of material in the solid state using simple equipment and at room temperature.

Mechanical Alloying is described as a high energy milling process, in which powder particles are subjected to repeated cold welding, fracturing, and re-welding. The transfer of mechanical energy to the powder particles results in introduction of strain into the powder through generation of dislocations and other defects, which act as fast diffusion paths. All these effects lead to alloying of the blended elemental powders during the milling stages. The synthesized materials in MA, often with non-equilibrium structures, among others, include crystalline materials with nano-meter-sized grains, with a typical average size of *ca.* 10 nm. Besides materials synthesis, it has also gained an interest as a way of modifying the conditions, in which chemical reactions usually take place either by changing the reactivity of as-milled solids (mechanical activation, increase of reaction rates, lowering of reaction temperatures of ground powders) or by inducing chemical reactions during milling (mechanochemistry) [5].

1.1. Historical perspective

The synthesis of nanomaterials by MA dates back to the preparation of oxide dispersion strengthened solids (ODS) [10, 11]. John Benjamin and his colleagues at the Paul D. Merica Research Laboratory of the International Nickel Company (INCO) developed the process around 1966. The technique was the result of a long search to produce a nickel-base super alloy,

for gas turbine applications. Different from the traditional mechanical milling, these studies showed that during milling, the oxide layers formed on the surface of powder particles are fractured and further incorporated into the solid powder particles through cold welding. The cold welding is so perfect that the interfaces formed through cold welding become an integral part of the particle. These effects lead to forming of new powder material totally different from the starting powder at the end of milling stage [12]. Although, the milling process was called as “mechanical alloying”, it was not widely accepted at that time that this milling process was a true alloying process. Later Koch et al. [13] published a landmark paper, which demonstrated that mechanical milling can facilitate true alloying, and the outcome of the alloying can be a metastable material such as an amorphous alloy. In the study, a mixture of Ni and Nb powders milled in a laboratory ball mill in controlled environments, and it was found that the powder mix became an amorphous Ni–Nb alloy powder with increased milling times. This means that true alloying does occur during milling. Hence, the term of “mechanical alloying” has been become widely accepted. This finding raised the understanding of mechanical milling as a materials processing to a new level and stimulated by this new understanding, many researchers have been attracted into the field of mechanical alloying. In late 1980s, McCormick and Schaffer published another important paper [14]. They reported that chemical reactions between Ca and CuO can be induced by high-energy mechanical milling. This work leads to opening of another interesting area for MA, mechanochemical processing, which is a combination of mechanical milling and chemical reactions [12].

According to recent paper released by Suryanarayana, 2008 [15], the development of MA was classified within the three major periods. It can be seen from **Figure 2**, the first period, as indicated above, consists the development and production of ODS alloys, with improved properties, based on Ni and Fe and their applications in industry.

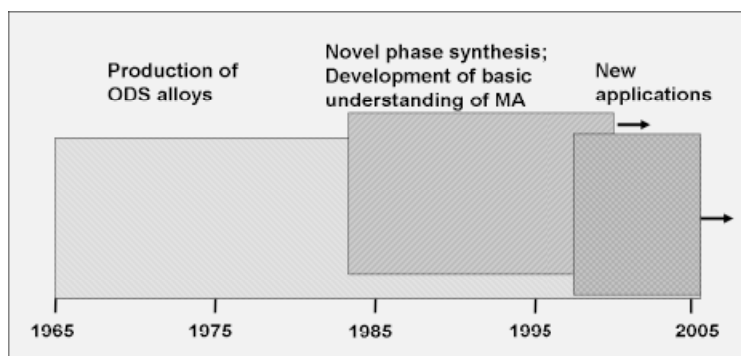


Figure 2. Schematic showing the different periods of development in mechanical alloying [15].

The second period, covering from 1986 up to about 2000, includes lot of developments in the fundamental understanding of the processes that take place during production. Revival of the mechanochemical processing (MCP) took place and a variety of novel substances were synthesized. Comparisons of production method and several modeling studies were also conducted to enable prediction of the phases produced or microstructures obtained. The third period, starting from about 2001, mainly devoted to overcome some practical problems that limited the wide spread application of MA such as contamination of the milled powders and aggregations. Innovative techniques to consolidate the MA powders to full density while retaining the metastable phases and / or nanostructures in them were also developed.

2. The process of mechanical alloying

In powder metallurgy and mineral processing industries, particle size reduction or comminution is an important step for many technological operations. Conventionally, it may be used for blending of the powder or more commonly used to create particles of a certain size and shape to increase the surface area or liberation of minerals needed for subsequent operation. When mechanical milling is used for these purposes, the powder particles either remain unchanged or are fractured into smaller particles in the process of milling. Excessive plastic deformation of the powders and cold welding between particles are absent in the process. On the other hand, as indicated above, in nano powder synthesis, most of the synthesized materials are performed in a non-equilibrium state by “energizing and quenching”. The energization involves bringing the material into a highly non-equilibrium (metastable) state by some external dynamical forcing, e.g., through melting, evaporation, irradiation, application of pressure, or storing of mechanical energy by plastic deformation. Therefore, for the production of nanostructured materials, the milling is mainly performed by high-energy mills to provide needed energy for plastic deformation and mechanical activation.

Although, several mechanisms were proposed and discussed in literature, amongst them, the number of explanations, listed below, have been gained acceptance widely. Suryanarayana, 2001 [5] reported that during high energy milling, collisions between balls and vial lead to plastic deformations of powder particles due to force of impact. New surfaces created in the early stages enable the particles to weld together. The particles are soft (either ductile–ductile or ductile–brittle material combination), and the composite particles have a characteristic layered structure consisting of various combinations of the starting constituents. With continued deformation, the particles get work hardened and fractured by a fatigue failure mechanism. Fragments generated by this mechanism may continue to reduce in size in the absence of strong agglomerating forces. Due to the continued impact of grinding balls, the structure of the particles is steadily refined, the inter-layer spacing decreases and the number of layers in a particle increases. After milling for a certain time interval, steady-state equilibrium is attained, when a balance is achieved between the rates of welding and fracturing. In this condition the size of decrease reaches the average composite size of particles. At this stage each particle contains substantially all of the starting ingredients, in the proportion they were mixed together and the particles reach saturation hardness due to the accumulation of strain energy. The heavy deformation introduced into the particles also leads to the presence of a variety of crystal defects such as dislocations, vacancies, stacking faults, and to increased number of grain boundaries. The presence of this structural defect enhances the diffusivity of solute elements into the matrix. Further, the refined microstructural features decrease the diffusion distances. Additionally, the slight rise in temperature during milling further aids the diffusion behavior, and consequently, true alloying takes place amongst the constituent elements. The synthesis mechanism can also be explained based on the early report released by Fecht et al., 1990 [16]. During collisions, the powder particles experience high strain rate plastic deformation, producing complex dense networks of dislocations. In the initial stage of milling, the internal strain increases with increasing dislocation density. As the dislocation density reaches a certain point, the grains break up into sub-grains with low angle boundaries. Later, these sub-grains undergo additional deformation and disintegration that cause the decreasing of the sub-grain size even further. Ultimately, the orientation of the sub-grains with respect to each other

becomes completely random and the final grain size approaches nanometre scale. It is generally agreed that once the nanocrystalline structure is wholly achieved no further reduction in grain size is possible due to the extremely high stress that is required to deform the small nanometre sized grains. The formation and movement of dislocations in such conditions is difficult and, hence, grain boundary sliding becomes the governing deformation mechanism [17]. The schematic illustration of grain boundary sliding observed during the deformation is given in **Figure 3**. The layer of grains slides with respect to the other, producing a shear strain in the process. Plastic deformation has taken place by virtue of the top layer of grains translating to the right with respect to the bottom layer of grains. This requires grain-boundary sliding and is the principal mechanism in super plasticity. For nanocrystalline materials, this has been proposed to be the dominant deformation mechanism at grain sizes <50 nm [4].

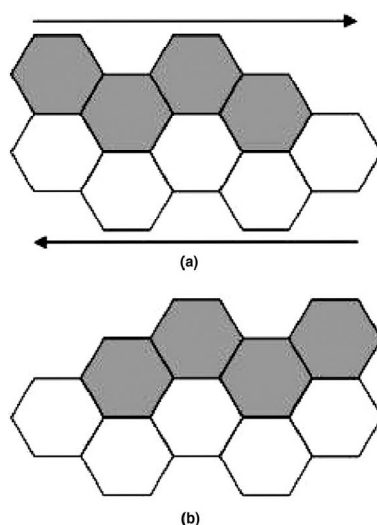


Figure 3. Grain boundary sliding model: (a) initial position of grains and (b) position after top layer has slid to right [4].

The effect of different mechanical milling processes on morphology and microstructural changes of nano and micron Al-powders was recently reported by Kim et al. 2015 [18]. In the study, Al-powders with the different particle size were milled in low and high energy mills in order to observe how the powder structures are change according to applied milling energy. It was found that the microstructure of Al- nanopowders by high energy ball milling was totally different as compared with low energy ball milling. Al-nanoparticles were agglomerated during the low energy MA and their size increased with increasing of milling time. In case of high energy milling, Al-powder gets considerable refinement and reduction in particle size occurring at the final stage of milling. For Al-powder of the micron size, it was observed that particles get flattened shape during high energy ball milling due to severe plastic deformation. It was also reported that a remarkable variation in lattice parameters was observed only for nano Al powders during the high energy ball milling due to lattice distortion.

In MA, the actual process starts with mixing of the elemental or pre-alloyed powders in the right proportion and loading of the powder mix into the high energy ball mill. This mix is then milled under a protective atmosphere for the desired length of time until a steady state condition is reached. The milled powder is then consolidated into a bulk shape and heat treated to obtain the desired microstructure and properties. Thus, the important components of the MA are the raw materials, the mill, and the process variables.

2.1. Raw materials

The raw materials used for MA are widely available commercially pure powders that have sizes of particles in the range of 1 – 200 μm . The size of powder particles used in MA may not be very critical, because the size of particles decreases exponentially with time and reaches a small value of a few microns only after a few minutes of milling, on the other hand, the purity of powders strongly affected the product properties. The raw powders fall into the broad categories of pure metals, master alloys, prealloyed powders, and refractory compounds [5].

2.2 .Types of mills

Different types of high-energy milling equipments can be used In MA, however, there the planetary ball mill, the attritor mill and the Spex mill are high lightened as mainly preferred mills used inMA.They differ in their capacity, efficiency of milling and additional arrangements for cooling, heating, etc. The applied main stress types in milling can be classified as compression, shear (attrition), impact (stroke) and impact (collision), as given in **Figure 4**.

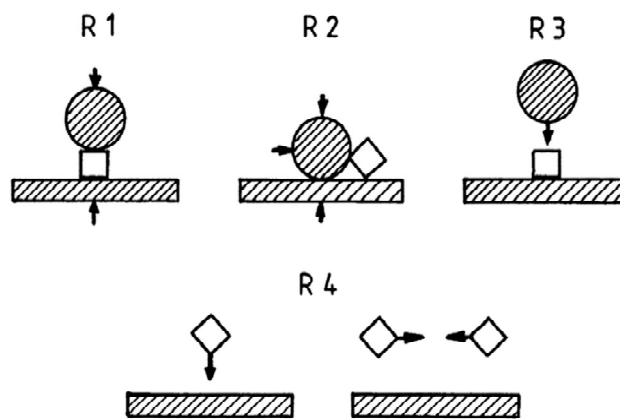


Figure 4.Main stress types in mills, R1 – compression, R2 – shear (attrition), R3 – impact (stroke), R4 – impact (collision), *circle* – mass of milling media, *square* – mass of material charge, *rectangle* – mass of mill wall [19].

2.2.1. Planetary ball mills

Planetary ball mill owes its name to the planet-like movement of its vial. Since the vials and the supporting disc rotate in opposite directions, the centrifugal forces alternatively act in like and opposite directions (**Figure 5**). This causes the milling balls to run down the inside wall of the vial – the friction effect, followed by the material being milled and milling balls travelling freely through the inner chamber of the vial and colliding against the opposite inside wall, hence, the enhancement of the forces acting on the balls is achieved by the combined action of two centrifugal fields [5, 20, 21].The energy density in these mills is 100 – 1000 higher than the energy density used earlier in conventional milling equipments [22].

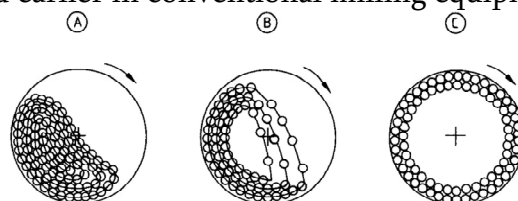


Figure 5.Types of motion in a ball mill: (A) cascading, (B) falling or cataracting, (C) centrifugal [23]

Although, it is a popular mill for MA experiments and allowing the milling of a few hundred grams of the powder, compared the Spex mill, it is considered as low energy mill.

2.2.2. SPEX shaker mills

Special mills have been developed in the USA under the trade name Spex mills. The common variety of the mill has one vial containing the sample and milling balls, secured in the clamp and swung energetically back and forth several thousand times a minute. The back- and-forth shaking motion is combined with lateral movements of the end of the vial, so that the vial appears to be describing a figure eight or infinity sign as it moves. Because of the amplitude (about 5 cm) and speed (about 1200 rpm) of the clamp motion, the ball velocities are high (on the order of 5 m/s) and consequently the force of the ball's impact is unusually great. Therefore, these mills can be considered as high-energy variety [5, 24, 25].

2.2.3. Attritor mills

Attritor mill is another popular mill especially for higher input applications. The attritor was invented in 1922 by Szegvari in the USA for a quick dispersion of fine sulphur particles needed to complete the vulcanization of rubber. This type of mill originally used for applications in chemical and pharmaceutical industry was later adopted for powder and extractive metallurgy. An attritor was the first high-energy mill used for preparation of materials by mechanical alloying [10]. Attritors consist of a cylindrical grinding chamber with a drive shaft having multiple impellers sticking out from the rotating shafts. There is a wide variety of impeller types including flat discs, discs with various geometric openings, and concentric rings. This rotating shaft puts the fine media, particles and, possibly, a liquid into a stirring motion. The impellers energize the ball charge, causing powder size reduction because of impact between balls, between balls and container wall, and between balls, agitator shaft, and impellers. Some size reduction appears in attritors is take place by interparticle collisions and by ball sliding. The velocity of the grinding medium is much lower (about 0.5 m/s) than in Fritsch or SPEX mills and consequently the energy of the attritors is low. The milling time decreases with an increase in the energy of the mill. It has been reported that 20 min of milling in a SPEX mill is equivalent to 20 h of milling in a low-energy mill of type Invicta BX 920/2 [26].

As a rule of thumb, it can be estimated that a process that takes only a few minutes in the SPEX mill may take hours in an attritor and a few days in a commercial mill even though the details can be different depending on the efficiency of the different mills.

2.3. Process variables

Some of the important parameters that have an strong effect on the final constitution of the powder are milling speed, milling time, type, size, and size distribution of the grinding medium, ball-to-powder weight ratio, extent of filling the vial, milling atmosphere, process control agent, and temperature of milling. Amongst them the time of milling may be the most important parameter due to the necessity of the achieving of a steady state condition between the fracturing and cold welding of the powder particles in MA. The times required vary depending on the type of mill used, the intensity of milling, the ball-to-powder ratio, (BPR) and the temperature of milling.

The size of the grinding medium has also been recorded as an effective parameter on the milling efficiency. Normally, it is expected that a large size (and high density) of the grinding

medium is useful since the larger weight of the balls will transfer more impact energy to the powder particles. However, it should be pointed out that the higher size is related to the higher size of the product, especially lower BPR and milling time. Therefore, it has been advised that combination of the balls of large and small size during milling minimizes the amount of cold welding and the amount of powder coated onto the surface of the balls [27]. Although no specific explanation has been given for the improved yield under these conditions, it is possible that the differently sized balls produce shearing forces that may help in detaching the powder from the surface of the balls **Figure 6**.

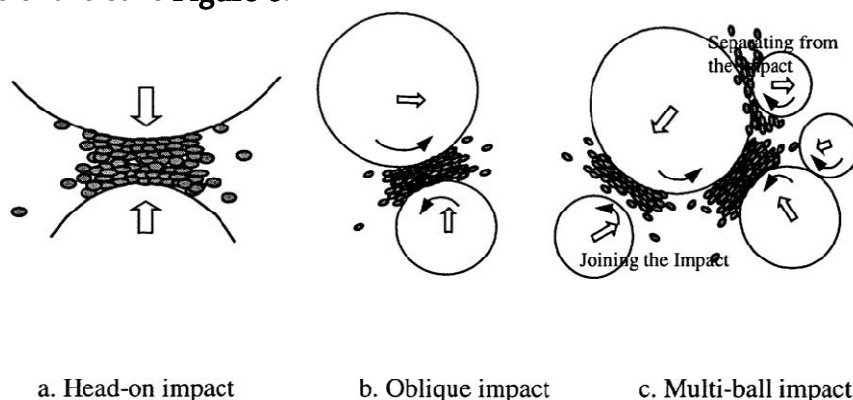


Figure 6. Different forms of impact which might occur during high-energy ball milling [28].

Finally, the use of surfactants (process control agent) may also concern to prevent the agglomeration. Agglomerates can be formed by various processes such as welding, coalescence of crystals by direct initiation at the contacting surfaces, or by means of “melt-bridges” [29]. On the other hand, van der Waals forces are extremely important especially for the nanoparticles. Particles in the nanometer size range have a strong tendency to agglomerate owing their relatively large specific surface area and other properties, which in turn accentuates their van der Waals interactions. Nanoclusters are only kinetically stable. They must be stabilized against aggregation into larger particles.

3. Applications

3.1. Synthesis of nanocrystalline powders

Due to the several advantages compared with the traditional equipments, it has been established that high-energy mechanical milling is one of the major techniques for producing powders with nanocrystalline structures as it was discussed above. The first report of formation of a nanostructure material synthesized by MA released by Thompson and Politis in 1987 [30], later Koch [31] has summarized the results on the synthesis and structure of nanocrystalline structures produced by mechanical attrition. In following years the applications have been directed to the preparation of amorphous alloys, superconducting materials, rare permanent magnets, superplastic alloys and intermetallic compounds. Additionally, it has been recognized that this technique can be used to induce chemical reactions in powder mixtures at room temperature or at much lower temperatures than normally required to synthesize pure metals.

With high-energy mechanical mills, it is possible to obtain a powder particles having a range of 3 – 25 nm, minimum level, when a single phase elemental powder or intermetallic compound powder is milled. For intrinsic brittle powders, such as silicon powder or ionic

compound (e.g. carbide and oxide) powders, the reduction of the grain size is a natural outcome of the transgranular fracturing and cold welding, and the minimum grain size is determined as the minimum grain size, which does not allow nucleation and propagation of cracks within grains. On the other hand, in case of the metallic and intermetallic powders, it is suggested that fracturing and cold welding are not the major mechanism for the reduction of the grain size. Instead, the reduction of the grain size mainly is the result of the localization of plastic deformation in the form of shear bands containing a high density of dislocations, formation of subgrains by annihilation of dislocations and the conversion of subgrains / cells into grains through mechanically driven grain rotation and boundary sliding. The advantage of the mechanical activation process is that the milling temperature is low, so the newly formed grains grow very slowly, and the complete conversion of the powder has to rely on the accumulation of numerous nucleation events. Thus, it allows nucleation of the intermetallic phase at the interfaces and growth to a limited extent during the further applied heat treatment. [12]

3.2. Synthesis of metal–ceramic composites and nanocomposite powders

A production of metal–ceramic composite powders by MA is shown schematically in **Figure 7**. In the initial stage of milling, the microstructure of the composite powder particles is at the micrometer level. With further milling, the metal phase is deformed and fractured, while the ceramic phase is mainly fractured. If it is a metal matrix composite, the ceramic particles are continually fractured into smaller particles, so the size of ceramic particles will keep decreasing until the fracture strength of the small particles will become equal to or greater than the stress caused by the collision.

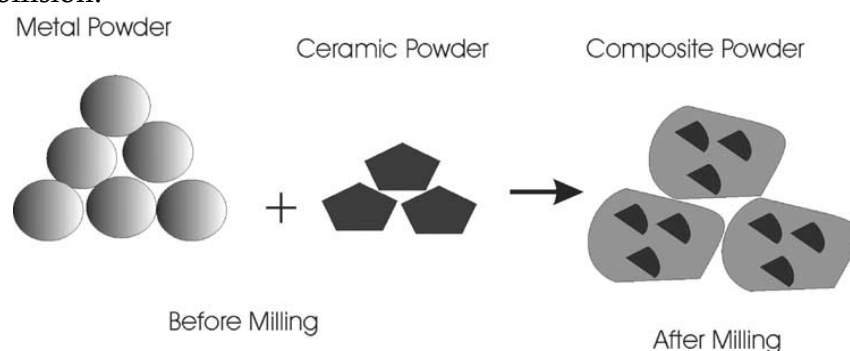


Figure 7. Schematic diagrams showing the formation of composite powder after high-energy mechanical milling [12].

The synthesis of a Cu – 20 wt. % W soft metal–hard metal composite can be given as an example of this phenomenon. In the initial stage of milling, only a few W particles are incorporated into each of the Cu particles. Then with further milling, which causes hardening of the Cu and W phases, most of the W particles are deformed, fractured and incorporated into the Cu matrix, forming Cu / W composite powder particles. With continued milling, the size of the W particles is reduced to a nanometer size level through continued fracturing. It is envisaged that when the W particles become too small, further fracturing would become impossible.

In a similar way, metal–ceramic nanocomposites with nanometer sized ceramic particulate reinforcement or ceramic–metal nanocomposites with a nanometer sized metallic phase can be produced. Since the nanostructure of each powder particle evolves through numerous deformations, fracturing and cold welding events, after a certain period of milling,

powder microstructure homogeneity can be achieved at the same time as the nanostructure. Sometimes the milled nanocomposite powder is not a stable system, and it is converted into a different metal–ceramic nanocomposite during heat treatment or sintering. One example of this case is the production of Cu–Al₂O₃ nanocomposite powder by converting Cu(Al)–CuO nanocomposite powder produced by high-energy mechanical milling of a Cu(Al)–CuO powder mixture [31]

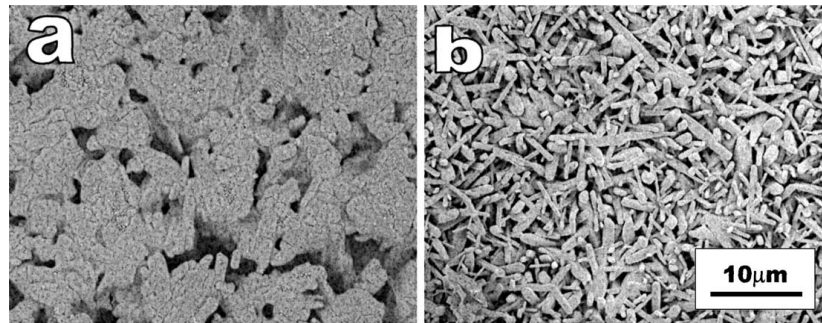


Figure 8. SEM images of the mixture of Al₂O₃ and quartz sintered at 1400 °C for 4 h: (a) unmilled and (b) milled [36].

This technique has also been used in M–Al₂O₃ nanocomposites, where M represents the metal (or a metal–aluminum solid solution) produced by reducing a metal oxide by Wu and Li, 2000 [32]. Naser et al., 1997 [33], reported that nanoscaled alumina particles can be homogeneously dispersed into a copper matrix by high-energy ball milling of micro scaled copper powder. The test results confirmed that matrix grains are stabilized against growth even after heat treatments close to the melting temperature of Cu, and that the hardness of the sample is largely maintained after heat treatment. The obtained enhanced hardness, compared to metallurgically produced specimens of pure metal, was attributed to pinning of dislocations and grain boundaries in the composite samples. The authors suggested that this method can be applied also for the production of dispersion strengthened metals such as magnesium. Ferkel & Mordike, 2001 [34], proposed that properties of Mg base composites can be increased with SiC nanoparticles by MA. The SiC nanoparticles were generated by laser-induced gas phase reaction in a flow reactor and had a median particle diameter of 30 nm. In order to distribute the nanoparticles in the Mg matrix, Mg micro powder with a median particle diameter of 40 mm was mixed or ball milled with the nano-scaled ceramic powder followed by hot extrusion. The mechanical investigations revealed that the milled composite exhibits the largest flow stress and lowest creep rates in comparison to the other composite and pure Mg. The microscopic evaluation of the composites after thermal treatments up to 330 °C shows that their morphology is essentially preserved. It was shown that the incorporation of a low-volume fraction (3%) of SiC nanoparticles into Mg by ball milling allows the development of creep resistant lightweight submicrocrystalline based composites. In this period, Kong et al., 2004 [35], also released an interesting paper subjected to microstructural composite mullite derived from oxides via a high energy ball milling process. It is well known that Mullite (3Al₂O₃·2SiO₂) is a most preferred oxide ceramic material for high temperature and structural applications in ceramic industry due to its good mechanical strength, excellent thermal shock, high creep resistance, low thermal conductivity, and high-temperature stability. The milling experiment performed with Retsch PM400 type planetary ball mill in air at room temperature for 5 hrs at the BPR of about 40:1. The green pellets were then sintered in a Carbolite RHF 1600 type furnace in air atmosphere, at

temperatures from 1100 to 1400 °C for 4 h. It was reported that mullite phase formation occurs at 1100 °C, which is 200 °C lower than that required by its un-milled counterpart, and almost complete at 1200 °C. The reduced mullitization temperature of the milled mixture was attributed to its refined grains / particles as a result of the high-energy ball milling. Reinforced mullite ceramics can be produced by introducing mullite whiskers / fibers [36] into equiaxed-grained mullite matrix (**Figure 8**). However, the introduction of mullite whiskers makes the processing relatively complicated and great care is required to prevent the whiskers from breaking. Therefore, anisotropic grain growth of mullite at low temperature, in order to avoid abnormal grain growth and preventing of the breaking of whiskers was received an interest.

At 2008, Behmanesh et al., 2008 [37], also published a paper aim to production of nano-structured mullite phase by MA. In this research, alumina and silica powders were used as starting materials. Milling was carried out in a medium energy conventional and a high-energy planetary ball mills. Milling in a conventional ball mill, although resultant with reducing the mullite formation temperature by 200 °C, did not change mullite phase morphology considerably. Use of a planetary ball mill after 40 h of milling showed to be much more effective in activating the oxide precursors, and mullitization temperature was reduced to below 900 °C. Whisker like mullite was formed after sintering at 1450 °C for 2 h and volume fraction of this structure was increased by increasing the milling time. The results showed that samples mechanically activated for 20 h in the planetary ball mill are related to full transformation to the mullite after sintering at 1450 °C, whereas Al₂O₃ and SiO₂ phases were still detected in the samples milled in the conventional ball mill for 20 h and then sintered at the same conditions. The authors stated that reduction of the size of particles due to the high-energy ball milling lowers the mullitization temperature. This leads to formation of mullite phase formation taking place before densification occurs under an unconstrained environment. As a result, anisotropic grain growth of mullite is possible. On the other hand, for the sample milled by conventional ball mill, there is not enough stored energy to lower the mullite formation temperature below densification temperature and, therefore, anisotropic grain growth was not detected in these samples.

Rather than these efforts, the reinforcement of the aluminum-based metal matrix composites has also received attention for the possible applicability of the MA. It is well established that aluminum-based metal matrix composites (MMCs) are the ideal materials for structural applications in the aircraft and automotive industries due to their light weight and high strength-to-weight ratio [38, 39]. The mechanical properties of the composite can be increased if the stronger and stiffer second-phase reinforcements like oxides, carbides, borides, and nitrides are uniformly distributed in the matrix composition. One of the main challenges towards achieving a homogeneous distribution of the nanometric ceramic phase in the metal matrix is stated as the agglomeration of the reinforcement particles. This becomes even more significant, when the size of the reinforcement is small and its volume fraction is high. Nevertheless, the recent researches on this subject showed that these problems could be overcome by a judicious selection of the processing technique. The possibility of the use of MA, for the production of reinforced Al-matrix was investigated by Prabhu et al., 2006 [40]. In this study, Al–Al₂O₃ metal matrix composite powders with volume fractions of 20, 30, and 50% Al₂O₃ were synthesized by high-energy milling (Spex mill) of the blended component powders. The studied sizes of particles of Al₂O₃ were of 50, 150, and 5 nm. The results showed that homogenous distribution of the Al₂O₃ reinforcement phase in the Al matrix can be obtained by

high-energy milling of Al–Al₂O₃ blends even at increased volume fraction and decreased size of particles (**Figure 9**). The evaluation of SEM micrographs of the sample confirmed that the size of the powder particle changes with the employed milling time. In the early stages of milling, the powder particles are still soft and cold welding predominates. Consequently, the size of particles increases. Mixing with the ceramic particles could also increase the brittleness of Al and consequently the rate of fracturing. Hence, with continued milling the particles get work hardened; become more brittle and their fracture leads to a reduction in particle size. Thus, the rate of fracturing tends to increase with increasing milling time. Once fracturing occurred, fresh particle surfaces are produced and due to the high reactivity of these surfaces, cold welding again becomes predominant leading to an increased size of particles, a balance is established between the cold welding and fracturing events and a steady-state situation is obtained.

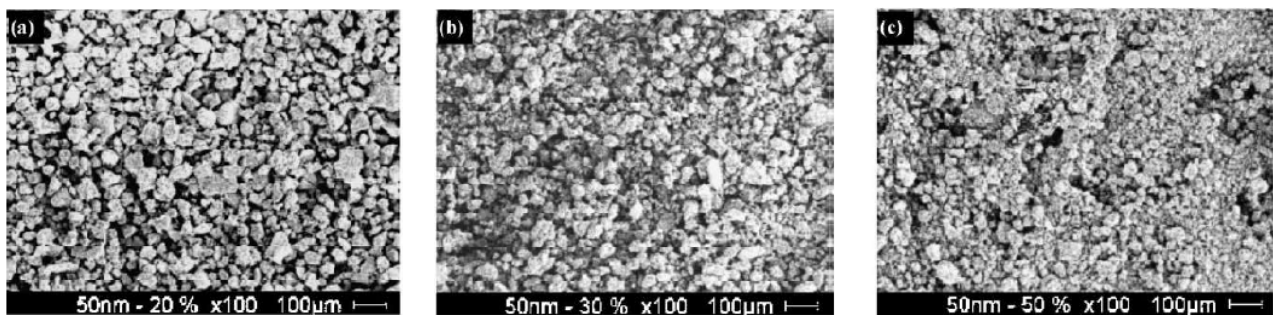


Figure 9. SEM micrographs of Al–Al₂O₃ (50 nm) powders milled to the steady-state condition (20 h): (a) 20 vol.% Al₂O₃, (b) 30 vol.% Al₂O₃, and (c) 50 vol.% Al [39].

Razavi Tousi et al., 2009, [41] investigated the production of Al–20 wt. % Al₂O₃ composite powder using high energy milling. The milling was used to produce a nanostructured Al matrix composite reinforced by submicron α -alumina particles. Experiments performed with commercial purity Al powder as a monolithic system and a mixture of Al–20 wt.% alumina powder (d_0 : 0.5–0.8 μ m). P5 planetary mill was used for various periods of time up to 25 h with a BPR of 15:1. 3 wt. % of stearic acid was also added into the vial as process control agent (PCA) to retard the excessive welding. It was reported that the similar trend can be considered for the effect of milling on the product size, an increase in the size of particles followed by a decrease and then steady state. When welding and fracture mechanisms reach equilibrium, the steady state is achieved. This was explained by the effect of the high volume fraction of Al₂O₃ particles on the welding behavior of the Al particles. Another reason is may be given the local deformation of the Al particles in the vicinity of ceramic particles during the milling process. The result of this local deformation increases the hardness of powders and decreases the weldability.

Within the relatively same years, the incorporation of B₄C particles into Al matrix with use of MA was proposed by Nie et al., 2008 [42]. The results showed that the B₄C particles could be dispersed into the based alloy uniformly by high-energy milling. It was reported that, different with the common blending method, increase of temperature during high-energy milling was the main reason for generating B₂O₃ films on the surface of B₄C particles. Another interesting study for the use of MA was released by Abdoli et al., 2009 [43], for the production of high strength Al–AlN composites. Al X wt. % AlN (X = 0, 2.5, 5 and 10) composite powders were milled in a planetary ball mill for 25 h. Ball-milled powders were degassed at 400 °C for 30 min. After uniaxial cold compaction, composite compacts were sintered at 650 °C for 20, 30 and

60 min under N₂ atmosphere. The results showed that the sinterability was degraded by increasing the reinforcement content, particularly above 5 wt. % AlN. Nevertheless, the sinterability of compacts was improved by degassing treatment. Near full density (>99% of theoretical density) compacts were produced by consolidation of degassed powders reinforced with AlN particles up to 5 wt. %.

Different from the above listed efforts, as an alternative approach for the application of MA can be given for the reinforced composite production with concerning the dispersion of carbon nanotubes (CNTs) in aluminum powder as introduced by Esawi and co-workers [44 – 47]. It is established that the exceptional mechanical properties of CNTs make them ideal candidates as reinforcements in composite materials due to increasing of both stiffness and strength while also contributing to weight savings. Therefore, carbon nanotubes have emerged as new reinforcements for a number of material systems. Mainly the two techniques come forward in recent years, they are the sonication [48], in which the CNTs are dispersed with the matrix powders in ethanol, before being compacted and sintered, and high energy ball milling, in which the matrix powders and the CNTs are subjected together to the impact and friction effects of the milling media [49]. The investigation of 2 wt. % CNT with 98 wt. % Al powder as starting powder for the production of composite matrix by MA can be given as landmark paper. In experiments, the mix powders were placed in 125 ml stainless steel jars containing 25 stainless steel milling balls of 10 mm diameter (giving an initial ball-to-powder weight ratio (BPR = 10:1). The jars were filled with argon and were then agitated using a planetary ball mill (Retsch 400 MA) at 200 rpm for varying milling times up to 48 h.

The results given in **Figure 10** show that the CNTs could be well dispersed over the surface of the deformed aluminum powders at the earlier stages of milling and become embedded in the matrix as cold welding of the deformed powders proceeds. However, as it was suggested by the authors, due to the overwhelming ductility of Al in the 2 wt. % CNT–Al composite particles and possible dynamic recovery processes occurring, particle welding may be more pronounced, and leading to the very large particles observed even after 48 h.

The processability of this composite investigated further by the same group both on the un-annealed and annealed Al – 2 wt. % CNT composite. It was reported that, ball-milled and extruded (un-annealed) samples of Al – 2 wt. % CNT demonstrated high notch-sensitivity and consistently fractured outside the gauge length during tensile testing. In contrast, extruded samples annealed at 400 and at 500 °C for 10 h prior to testing, exhibited more ductile behavior and no notch sensitivity. According to investigated processing conditions, it was stated that ball milling for 3 h followed by hot extrusion and annealing at 500 °C resulted in enhancements of around 21 % (equivalent to 345 MPa) in tensile strength compared with pure aluminum with the same process history. In order to overcome the observed problems in previous studies such as associated strain-hardening effect which effective in dispersing the CNTs and also cold welding effect to decrease the final size of particles, an increased usage of CNT's, 5 wt.% CNT in an Al matrix, was also tested in following paper. In these test the jars were agitated using a planetary ball mill at 400 rpm for 30min. The milling conditions were selected to promote shorter milling times to reduce the associated strain-hardening effect. Methanol was added as a PCA to prevent powder sticking to the balls and the jar walls. It was found that increased content of CNT's leads to decreasing of the post-annealing average strength of the samples to 284 MPa. This was attributed to small diameter of used CNTs and to the difficulty of obtaining a good contrast between the nanotubes and the aluminum matrix.

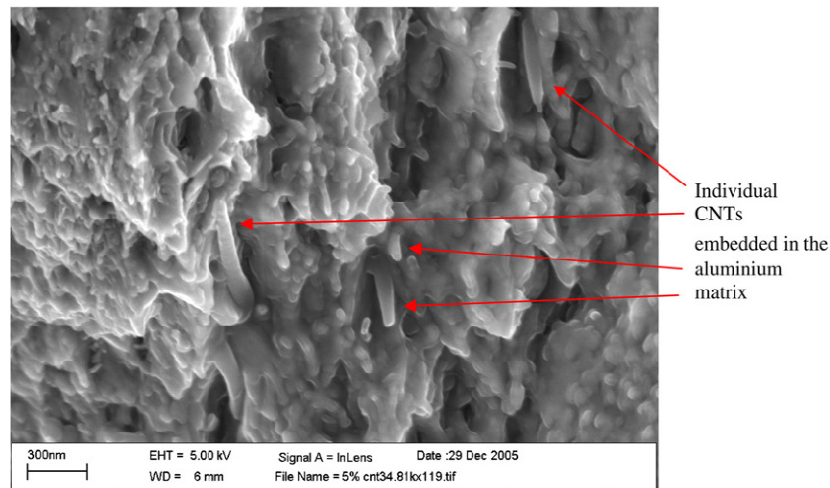


Figure 10. 2 wt. % CNT–Al (48 h MA) deformed and fractured particles, showing individual CNTs embedded in the aluminum particles after the longest milling time of 48 h [44].

Finally, an ability to tailor the properties of the final composite by selectively reinforced in localized regions within the microstructure separated by ductile unreinforced matrix, the processing of single and dual matrix 2.5 wt.% CNT–Aluminum composites via spark plasma extrusion, SPE has been tested [47]. In the experiment, the aluminum and aluminum–CNT powder mixtures SPEX milling (for 60 and 90 min respectively) were conducted under an argon atmosphere with a ball to powder ratio of 5 : 1 using 1.5 wt. % of methanol as a process control agent. Both the aluminum and Al–CNT composite powders were then compacted to form a green compact. These compacts were then spark plasma extruded. It was found that the dual matrix composites can be spark plasma extruded at considerably lower extrusion pressures than single matrix composites of the same overall CNT volume fraction due to the presence of softer outer aluminum matrix, giving rise to improved formability. However, at any given extrusion onset temperature both compressive strength and hardness were highest for the single matrix composite followed by the milled aluminum and then the dual matrix composite.

3.3. Synthesis of nanopowders

In this context, mainly two preparation routes have been come forward in practice. One of them is a milling of single phase powder and controlling the balance point between fracturing and cold welding, so that particles larger than 100 nm will not be excessively cold welded; and secondly, producing nanopowders using mechanochemical processes. Professor Paul McCormick's groups in the Western Australia University have been very successful in using this process to produce metallic and ceramic nanopowders. [41]. The principle behind this process is quite simple. The process starts by high-energy milling a mixture of FeCl_3 powder and Na pieces. The milling induces a reaction between FeCl_3 and Na, forming Fe nanoparticles mixed with NaCl. The NaCl can be easily leached out from the powder by using water, and Fe nanopowder is produced.

In many cases, the powders produced by using high-energy mechanical milling are used directly in powder form. One such example is metal nanopowders, which exhibit unique chemical and physical properties and are used in powder form for achieving desirable functions. In most cases, the purpose of high-energy mechanical milling is to produce bulk materials or

components with desirable mechanical, physical and chemical properties. In these cases, consolidation of high-energy mechanically milled powder is an essential process for achieving the final objectives. In a general sense, the mechanically milled powders can be sintered in the same way as powders produced by other means, such as atomization and chemical vapor condensation. One of the common ways for the consolidation is the hot pressing of the powder. However, it should be pointed out that hot pressing does not relate to fully dense nanostructured material, it was found that the fracture occurred along the original inter-particle boundaries. This is a typical sign showing that the material is not fully “solid”, as the particles are not completely bonded together at atomic level. With fully sintered materials, we should only see grain boundaries, interfaces, pores, and different phases. Therefore, cold pressing and followed by sintering has also received interest as a preferred way.

3.4. Synthesis of MgB₂ by high energy ball mill

Superconductivity is a phenomenon occurring in certain materials at extremely low temperatures characterized by exactly zero electrical resistance and the exclusion of the interior magnetic field. The electrical resistivity of a metallic conductor decreases gradually as the temperature is lowered. However, in ordinary conductors such as copper and silver, impurities and other defects impose a lower limit. Even near absolute zero a real sample of copper shows a non-zero resistance. The resistance of a superconductor, on the other hand, drops abruptly to zero when the material is cooled below its “critical temperature” typically 20 K or less [50, 51]. The discovery of the superconductivity of MgB₂ with a critical temperature of 39 K in 2001, has offered the promise of important large-scale applications at around 20 K [52]. Specifically, lack of weak-links at the grain boundaries, relatively high-critical temperature (T_c) of 39 K, improved critical current density (J_c) and the low cost of the starting materials make MgB₂ a promising candidate for wide range of practical applications. Especially the MgB₂ wires and coils, have outstanding potential to be integrated into diverse commercial applications, such as, magnetic resonance imaging, fault current limiters, Josephson junctions and SQUID, transformers, motors, generators, adiabatic demagnetization refrigerators, magnetic separators, magnetic levitation applications, energy storage, and high energy physical applications. The MgB₂ itself is mechanically hard and brittle and, therefore, not amenable to drawing into the desired wire and tape geometry. Thus, the powder-in-tube (PIT) technique has received as a preferred method, which was previously used to make the Y–Ba–Cu–O oxide superconductor, has been employed in the fabrication of MgB₂ wires and tapes. So far, in-situ sintering, including in-situ PIT, the mixture of magnesium and boron is becoming a major method to fabricate MgB₂ superconductors (bulks, wires and tapes). In this route, it is clear that the corresponding sintering and milling parameters have a significant influence on the superconducting properties of MgB₂. The sintering process and its mechanism of MgB₂ superconductors have recently been well revived by Ma et al., The authors reported that the phase formation of MgB₂ during the sintering process proceeds via solid-solid reaction, Mg melting and, finally, liquid-solid reaction (**Figure 11**).

According to released DTA data, it was stated that MgB₂ phase peaks can be recognized after 550 °C, however, it is limited due to the low atomic diffusion rate in the solid state. When the sintering temperature reaches 650 °C, the MgB₂ phase forms on a much larger scale and becomes primary phase immediately following completion of the melting of Mg. This result proposed that synthesis of MgB₂ can be possible at lower temperatures. This attempt was

expected to help the preventing of the high volatility problem and the oxidizing tendency of Mg at high temperatures, which pose significant challenges to the fabrication of MgB₂ superconductors. Therefore, in literature several reports have been released concerning to develop a low-temperature sintering process for both undoped and doped MgB₂ bulk superconductors. Rogado et al.[54] suggested that the fabrication of superconducting bulk MgB₂ samples by conventional solid state sintering is possible at a temperature as low as 550°C. Nevertheless, this process required a sintering time of 16 hrs to form the complete bulk MgB₂ phase, and the samples exhibited inferior superconducting properties than those sintered at high temperature. Later, Yamamoto et al.[55] found that MgB₂ bulk superconductors prepared at 600°C for 240 h exhibited improved critical current densities at 20 K. It was also proposed that poor crystallinity is found to enhance H_{c2} , H_{irr} and J_c in MgB₂ at high fields, whereas strong grain connectivity, reduced MgO impurity content and a smaller grain size increases J_c at low fields. Goldacker et al.[56] reports the synthesis of thin, steel reinforced MgB₂ wires with very high transport current densities at only 640 °C. These authors suggest that the low-temperature annealing could lead to a fine grain structure and a superconducting percolation path with very high associated critical current density. In order to increase the MgB₂ properties, two-step heat-treatment has also been developed to fabricate undoped MgB₂ bulk superconductors [57]. In this process, short high-temperature sintering at 1100 °C is followed by low-temperature annealing. Samples prepared by this method exhibit uniquely, well-connected small grains with a high level of disorder in the MgB₂ phase which yields an in-field J_c of nearly one order of magnitude higher than for the samples prepared by single-step sintering at high or low temperatures. However, the applicability of the two-step heat-treatment was found to be difficult in practice.

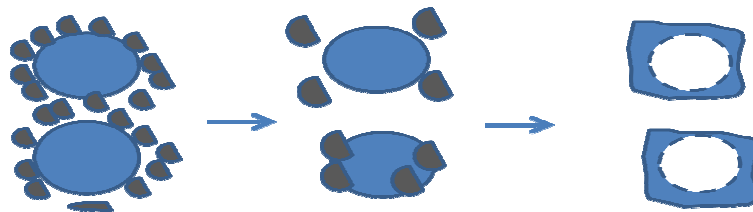


Figure 11. Schematic illustration of the solution-precipitation and growth process of grains during the liquid-solid stage [53].

To summarize, MgB₂ superconductors synthesized at low temperature were generally cleaner and denser than the same samples sintered at high temperature due to the reduced volatility and oxidation of Mg, which could improve the connectivity between MgB₂ grains. Moreover, sintering at low temperature can also lead to obtaining of refined MgB₂ grains which obviously strengthens the grain-boundary pinning. From this point of view, the low temperature synthesis might become the most promised and effective method to obtain higher J_c in MgB₂ superconductors. In order to understand the mechanism, the recent reports [58, 59] performed by Ma et al. in kinetics analysis of MgB₂ phase formation can be considered as pioneering studies. In these studies, bulk samples of MgB₂ were prepared by a solid-state sintering (in the range of 550 – 600 °C) method using amorphous boron powder (99% purity, 25µm in size), magnesium powder (99.5% purity, 100 µm size). It was showed that the reaction between Mg and B is first controlled by the contacting sphere model, a kind of the phase boundary reaction mechanism. As the reaction prolongs, the one-dimensional diffusion model, a kind of diffusion-limited mechanism, gradually becomes dominant. It was found that the

sintering 'necks' between individual Mg and B particles occurs at the first stage of the sintering. Then, the solution active regions are formed within these sintering necks. With prolonging of the isothermal heating, a few Mg and B atoms in the solution active regions are activated and react with each other. The activated atoms are limited at this initial stage and, thus, the reaction rate is slow and mainly determined by the phase boundary reaction mechanism. Meanwhile, an MgB₂ phase layer is gradually formed at the sintering necks between Mg and B particles, and the Mg atoms have to diffuse through the whole MgB₂ phase layer to reach the reaction interface. With further prolonging of the reaction, the synthesized MgB₂ layer becomes thicker and thicker, and reaching of the Mg atoms to reaction interface through diffusion become more and more difficult. Finally, the reaction rate is controlled by the diffusion-limited mechanism. As a result, the reaction rate becomes slower and slower, and it takes a very long time to be totally completed due to the slow diffusion rate of Mg. The corresponding activation energy also decreased at first and then increased again during the whole reaction process, as it was discussed above. This was evaluated as a reason of why the residual Mg is still present even after holding for 10 h at 575 °C.

Based on above discussion, it can be concluded that low-temperature sintering may be proposed to overcome the practical problem (rapid drops of J_c with the increasing of applied magnetic field) observed for pristine MgB₂. However, the lower reaction rate and relatively lower superconducting properties compared with the high temperature sintering were recognized as main problems. In these stages some other methods have also been reported to improve the high field performance of MgB₂, like element doping or nanoparticle additions. In these methods, chemical doping with carbon or carbon containing compounds, such as SiC, B₄C, and carbon nanotubes (CNTs) has been considered as the promising method to enhancement of the J_c . Nevertheless, the achievements from this route were also found to be limited because of decreased superconducting volume, degradation of connectivity, agglomeration of nanosized doping materials and poor reactivity between boron and carbon [60 – 62].

Except the partial substitution, it was proposed that the mechanical activation method has also been considered as an effective alternative production way for the production of bulk form synthesis or as a first step of the wire or thin film productions by several researchers summarized at **Table 1**.

A microstructure with the defects of very small size was found to be favorable condition for the optimum pinning of magnetic flux lines. In MA, the properties of the MgB₂ powders (phase fraction, grain size) depend not only on the preparation parameters but also on the quality of the precursor powders. The influence of the quality of the precursor powders on MgB₂ was firstly reported by Ribeiro et al. [63] and Zhou et al. [64]. These reports showed that the purity of boron precursor powder strongly affected the final product properties. The test results received on the samples prepared by sealing stoichiometric amounts of Mg (99.9%) and B into Ta tubes, and placing these tubes into furnaces heated to 950 °C revealed that high purity reagents are necessary to obtain improved properties [63]. Later, the same conclusion was also released by Zhou et al. In this study, different precursor powders and procedures were used to fabricate MgB₂ superconductor. It was found that the purity of the B powder had strong effects on the T_c and J_c of MgB₂. The J_c of the sample made from 90% B powder decreased 40 times at 3 T and 20 K compared with the 99 % B powder samples. The observed suppression on T_c and J_c was attributed to the impurity phases (mainly MgO and B₂O₃) present in the product. Oxidation of impurities and decrease in the superconductor volume lead to drop of these values.

On the other hand, for the effect of the size of particles, it was reported that the low purity boron powders produce lower surface reactivity and particles of larger size in the MgB₂ than the high purity boron powder usage related to decreased J_c value of the product compared with the MgB₂ produced from high purity boron powder. Some selected landmark papers performed by planetary ball mill were presented at **Table 1**[65 – 71].

Table 1. Selected applications for planetary ball mill.

	Procedure	Remarks
Gumbel et al., 2002, 2003	MA + hot pressing at 973 K amorphous B (99.9 wt. %) and Mg (99.8 wt. %) powders milled in Planetary ball mill with BPR of 36.	The superconducting T_c decreases with increasing milling time from 35.9 K for the 20 h milled powder to about 30.8 K for 100 h milled powder.
Haßler et al., 2003, 2006	High grade Mg and amorphous B powder with BPR of 36. Mechanical alloying was realized in a planetary mill for 50 h at a rotation speed of 250 rpm at ambient temperature.	It was reported that the precursor powder with 20 – 60 nm is highly reactive and tapes can be prepared at relatively low temperatures (500 – 600 °C) by the powder-in-tube technique
Perner et al., 2004	MA in planetary ball mill + hot pressing	Maximum pinning force increases first with increasing milling time, reaching its largest value of nearly $8 \cdot 10^8 \text{ N m}^{-3}$ for the 30 and 50 h milled samples.
Kim, et al., 2006	MgB ₂ pellets were prepared by an <i>in situ</i> reaction process. B powders (99 %) were prepared in different ball-milling media, such as acetone, ethanol, and toluene. The ball-milling process was carried out for 4 h with a rotating speed of 160 rpm under air. All samples were sintered at 650 °C for 30 min under high-purity argon gas.	It was reported that toluene medium was the most effective of them all for enhancing J_c . J_c was estimated to be $5 \cdot 10^3 \text{ A cm}^{-2}$ at 8 T and 5 K. This value is much higher than that of pure MgB ₂ that was not ball milled, by a factor of 20. It was considered that ball milling B using toluene leads to smaller MgB ₂ grains, resulting in enhanced J_c at low operating temperature and high field.
Lomovsky et al., 2007	Magnesium (Alfa, 99.8 %, particle size from 50 to 100 μm) and amorphous boron (94 %, B 94, A grade, particle size of $\leq 1 \mu\text{m}$) were milled in AGO-2 water-cooled planetary mill under the centrifugal acceleration, 600 m / s^2 ; 10 g powder sample; ball load, 180 g; ball diameter, 5 mm; stainless steel vials and balls + thermal treatment up to 640 °C.	The Mg particles in the mechanically activated powder mixture are covered with a structureless amorphous layer containing nuclei of MgB ₂ crystallites 3 – 5 nm in size. During subsequent heating of the activated mixture of amorphous MgB ₂ and nuclei of MgB ₂ crystallites, MgB ₂ crystals grow at a lower temperature compared to synthesis without mechanical processing.

Instead of planetary mill, usage of magneto-mill Uni-Ball-Mill 5 under shearing mode followed by electrical discharge (ED) assisted mechanical alloying (MA) and attrition ball mill followed by heat treatment in tube furnace were proposed to produce alloyed MgB₂ with improving pinning forces. Varin et al., 2004, 2006 [72, 73], reported that the usage of magneto-

mill may be the suitable tool to pre-nucleation of MgB₂ to obtain nanocrystalline MgB₂ after annealing of the at 630 – 650 °C range for a few hours. Comparing the planetary mills, it was found that relatively higher milling times required to deduction of sufficient amount of MgB₂ phases, subsequent annealing of the 50 h milled powder at 630°C for 1 h lead to form ation of MgB₂ with a crystalline size about 23 nm. For the usability of attrition mill, the preliminary paper was released by Abe et al., 2003 [74]. Obtained results based on the surface morphology and phase analysis showed that MgB₂ phase can obviously be identified after annealing at 500°C, whereas it begins to appear after annealing at 550°C for the powder mixture milled for 5 min. When heating up to 630°C (near Mg melting point), MgB₂ is observed as a main phase.

However, they contained no any information about superconducting properties. Lee et al., 2009 [75] also concerned the usability of attrition mill only modifying the boron powders before mixing with Mg powder. The mixed powder was than heat treated at 650°C for 30 min under mixed Ar/H₂ in a tube furnace. It was found that the semi-crystalline peaks in the ball-milled boron became broader, when the ball-milling time was further increased, indicating that the boron powders had lost their crystalline. In addition, the B₂O₃ peak appeared in the ball-milled powders, resulting in an increase in the amount of MgO. However, the sample prepared from boron that was ball milled for 5 h showed an improvement of critical current density (J_c), even with increased MgO phase, under an external magnetic field at 5 and 20 K.

Consequently, although some alternative routes has also been proposed, most of the researches have been performed with using planetary mill with a relatively higher milling time and higher ball to powders ratios. In MA, even though the linear velocity of the balls in planetary type of mill is higher than that of the SPEX mills, the frequency of impacts is much more in the SPEX mills. Hence, in comparison to SPEX mills, planetary mills can be considered as lower energy mills. Time intervals required for processing are generally shorter in the SPEX mills, whereas they are longer in the attritors or planetary mills. Therefore, compared to planetary mill, it is possible to obtain homogeneous nano sized MgB₂ in the milling stage with relatively smaller milling times. The occurred heavy deformation during milling can also be leads to increasing of the number of grain boundaries with a variety of crystal defects. This structural defect enhances the diffusivity of solute.

The study performed by Wu et al., 2007, [76] with using SPEX mill showed that a bulk form of MgB₂ with improved magnetization properties could be synthesized in a relatively short time. It was reported that the highest J_c , approximately $2.3 \cdot 10^5$ A/cm² (15 K, 3 T), was obtained for samples milled for 5 h and sintered at 750°C for 1 h. This result was found very encourageable for the further studies, which concern the synthesis of MgB₂ by a high-energy ball milling method at relatively lower temperatures.

Recently, the effect of process variables such as ball to powder ratio, size of the ball, milling time, and annealing temperature on the synthesis of MgB₂ by high energy ball mill was reported by Kurama et al., 2016 [77]. MgB₂ was synthesized by following in-situ reaction process. Preparation of the powder was carried out with elemental Mg (99.8 wt. % purity, less than 45 μm of the size of particles) and relatively lower grade amorphous B (95 wt. % purity, 1 μm size of particles) powders mixed in stoichiometric ratio of MgB₂ with 5 wt.%. The milling was performed on a SPEX 8000D mill for different time intervals of 2, 4 and 6 h. The milling of the powders was performed at BPR of 3 and 6 with the diameter of a ball of 11.2 mm, 11.2 + 5 mm and 5 mm WC balls. The mechanically cold pellets were then immediately heat-treated inside a tube furnace under ultra-high purity Ar-atmosphere at near Mg melting temperature of

630 °C. The MgB₂ phase wt. % was calculated by Rietveld refined method. According to experimental tests results, the authors concluded that the ball to powder mass ratio and the milling time remarkably affect the MgB₂ phase wt. % and product size.

4. Conclusions

Mechanical alloying performed with a high energy has proved the method as solid state processing route for the synthesis of a variety of equilibrium and non-equilibrium phases and phase mixtures. The powder particles are subjected to undergo repeated cold welding, fracturing, and re-welding. The transfer of mechanical energy to the powder particles results in introduction of strain into the powder through generation of dislocations and other defects, which act as fast diffusion paths. The process was initially invented for the production of oxide dispersion strengthened (ODS) Ni-base superalloys and later extended to other ODS alloys. In following years the applications have been directed to the preparation of amorphous alloys, superconducting materials, rare permanent magnets, superplastic alloys and intermetallic compounds. Additionally, it has been recognized that this technique can be used to induce chemical reactions in powder mixtures at room temperature or at much lower temperatures than normally required to synthesize pure metals. Besides materials synthesis, it has also gained an interest as a way of modifying the conditions, in which chemical reactions usually take place either by changing the reactivity of as-milled solids (mechanical activation, increase of reaction rates, lowering of reaction temperatures of ground powders) or by inducing chemical reactions during milling.

On the other hand, the considerable efforts have been performed as well to overcome the occurred problems in practice, such as contamination arising from the milling tools or milling atmosphere and also compaction problem of the MA powders because of the heavily strained state of the powder, these are still keeping their importance.

References

1. H. Gleiter. Nanostructured materials: Basic concept and microstructure. *Acta Mater.*, 2000, 48, 1.
2. B. S. Murty, S. Ranganathan. Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling. *Int. Mater. Rev.*, 1998, 43, 101.
3. P. Balaz, E. Godocikova, L. Krilova, P. Lobotk, E. Gock. Preparation of nanocrystalline materials by high-energy milling. *Mater. Sci. & Eng. A*, 2004, 386, 442.
4. M. A. Meyers, A. Mishra, D. J. Benson. Mechanical properties of nanocrystalline materials. *Prog. Mater. Sci.*, 2006, 51, 427.
5. C. Suryanarayana. Mechanical alloying and milling. *Prog. Mater. Sci.*, 2001, 46, 1.
6. H. H. Liebermann. *Rapidly Solidified Alloys: Processes, Structures, Properties, Applications*. 1993, New York, Marcel Dekker.
7. Ed. R. W. Cahn. *Processing of Metals and Alloys, 15: Materials Science and Technology – A Comprehensive Treatment*. 1991, Weinheim, VCH GmbH, 193.
8. M. O. Lai, L. Lu. *Mechanical Alloying*. 1998, Boston, Kluwer Acad. Publ.
9. B. S. Murty, S. Ranganathan. Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling. *Int. Mater. Rev.*, 1998, 43, 101.
10. J. S. Benjamin. Mechanical alloying. *Sci. Am.*, 1976, 234, 40.

11. J. S. Benjamin. In: *New Materials by Mechanical Alloying Techniques*(Eds E. Arzt, L. Schultz). 1989, Oberursel, DGM Informationgesellschaft, 3.
12. D. L. Zhang. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. *Prog. Mater. Sci.*, 2004, 49, 537.
13. C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey, J. O. Scarbrough. Preparation of amorphous Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying. *Appl. Phys. Lett.*, 1983, 43, 1017.
14. G. B. Schaffer, P. G. McCormick. Reduction of metal oxides by mechanical alloying. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, 55, 45.
15. C. Suryanarayan. Recent developments in mechanical alloying. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2008, 18, 203.
16. H. J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu, W. L. Johnson. Nano crystalline metals prepared by high energy milling. *Metall. Trans. A*, 1990, 21, 2333.
17. S. Hwang, C. Nishimura, P. G. McCormick. Mechanical milling of magnesium powder. *Mater. Sci. & Eng. A*, 2001, 318, 22.
18. H. S. Kim, B. Madavali, T. J. Eom, C. M. Kim, J. M. Koo, T. H. Lee, S. J. Hong. Effect of different mechanical milling processes on morphology and microstructural changes of nano and micron Al-powders. *Arch. Metall. & Mater.*, 2015, 40, 1235.
19. G. Heinicke. *Tribochemistry*. 1984, Berlin, Akademie-Verlag.
20. S. J. Golosov. *Introduction to Ultrafine Milling in Planetary Mills*. 1971, Novosibirsk, Nauka.
21. V. I. Molcanov, O. G. Selezneva, E. N. Zirnov. *Activation of Minerals by Milling*. 1988, Moscow, Nedra.
22. E. L. Fokina, N. I. Budim, V. G. Kochnev, G. G. Chernik. Planetary ball mills of periodic and continuous action. *J. Mater. Sci.*, 2004, 39, 5217.
23. S. Bernotat, K. Schonert. Size reduction. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2. 1998, Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft, 1.
24. C. C. Koch. The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition: A review. *Nanostruc. Mater.*, 1993, 2, 109.
25. C. C. Koch. Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: problems and opportunities. *Nanostruc. Mater.*, 1997, 9, 13.
26. P. Balaz. *Extractive Metallurgy of Activated Minerals*. 2000, Elsevier, Amsterdam.
27. K. Yamada, C. C. Koch. The influence of milling energy and temperature on the structure of the TiNi intermetallic after mechanical attrition. *J. Mater Res.*, 1993, 8, 1317.
28. W. Wang. PhD Thesis. 2000, Waikato, Univ. Waikato.
29. A. Z. Juhasz, L. Opoczky. *Mechanical Activation of Minerals by Grinding: Pulverizing and Morphology of Particles*. 1990, Chichester, Ellis Horwood.
30. J. R. Thompson, C. Politis. Formation of amorphous Ti-Pd alloys by mechanical alloying methods. *EuroPhys. Lett.*, 1987, 3, 199.
31. D. Y. Ying, D. L. Zhang. Processing of Cu-Al₂O₃ metal matrix nanocomposite materials by using high energy ball milling. *Mater. Sci. & Eng. A*, 2000, 286, 152.
32. J. M. Wu, Z. Z. Li. Nanostructured composite obtained by mechanically driven reduction reaction of CuO and Al powder mixture. *J. Alloys & Comp.*, 2000, 299, 9.
33. J. Naser, W. Riehemann, H. Ferkel. Dispersion hardening of metals by nanoscaled ceramic powders. *Mater. Sci. & Eng. A*, 1997, 234-236, 467.

34. H. Ferkel, B. L. Mordike. Magnesium strengthened by SiC nanoparticles. *Mater. Sci. & Eng. A*, 2001, 298, 193.
35. L. B. Kong, T. S., Zhang, Y. Z. Chen, J. Ma, F. Boey, H. Huang. Microstructural composite mullite derived from oxides via a high-energy ball milling process. *Ceram. Int.*, 2004, 30, 1313.
36. K. Okada, N. Otuska. Synthesis of mullite whiskers and their application in composites. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, 74, 2414.
37. N. Behmanesh, S. Heshmati–Manesh, A. Ataie. Role of mechanical activation of precursors in solid state processing of nano-structured mullite phase. *J. Alloys & Comp.*, 2008, 450, 421.
38. T. W. Clyne, P. J. Withers. *An Introduction to Metal Matrix Composites*. 1995, Cambridge, Springer.
39. T. Graziani, A. Bellosi, D. D. Fabbriche. Fabrication of Al–Zn / α -Al₂O₃ nanocomposite by mechanical alloying. *Int. J. Ref. Met. & Hard. Mater.*, 1992, 11, 105.
40. B. Prabhu, C. Suryanarayana, L. An, R. Vaidyanathan. Synthesis and characterization of high volume fraction Al–Al₂O₃ nanocomposite powders by high-energy milling. *Mater. Sci. & Eng. A*, 2006, 425, 192.
41. S. S. Razavi Tousi, R. Yazdani Rad, E. Salahi, I. Mobasherpour, M. Razavi. Production of Al – 20 wt. % Al₂O₃ composite powder using high energy milling. *Powd. Technol.*, 2009, 192, 346.
42. C. Nie, J. Gu, J. Liu, D. Zhang. Investigation on microstructures and interface character of B₄C particles reinforced 2024Al matrix composites fabricated by mechanical alloying. *J. Alloys & Comp.*, 2008, 454, 118.
43. H. Abdoli, H. Asgharzadeh, E. Salahi. Sintering behavior of Al–AlN-nanostructured composite powder synthesized by high-energy ball milling. *J. Alloys & Comp.*, 2009, 473, 116.
44. A. Esawi, K. Morsi. Dispersion of carbon nanotubes (CNTs) in aluminum powder. *Compos. A*, 2007, 38, 646.
45. A. M. K. Esawi, K. Morsi, A. Sayed, A. A. Gawada, P. Borah. Fabrication and properties of dispersed carbon nanotube–aluminum composites. *Mater. Sci. & Eng. A*, 2009, 508, 167.
46. A. M. K. Esawi, K. Morsi, A. Sayed, M. Taher, S. Lanka. Effect of carbon nanotube (CNT) content on the mechanical properties of CNT-reinforced aluminum composites. *Compos. Sci. & Technol.*, 2010, 70, 2237.
47. K. Morsi, A. M. K. Esawi, P. Borah, S. Lanka, A. Sayed, M. Taher. Properties of single and dual matrix aluminum–carbon nanotube composites processed via spark plasma extrusion (SPE). *Mater. Sci. & Eng. A*, 2010, 527, 5686.
48. R. Zhong, H. Cong, P. Hou. Fabrication of nano-Al based composites reinforced by single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 2003, 41, 851.
49. R. George, K. T. Kashyap, R. Rahul, S. Yamdagni. Strengthening in carbon nanotube / aluminium (CNT / Al) composites. *Scr. Mater.*, 2005, 53, 1159.
50. J. R. Tobin. *Superconductivity Research Developments*. 2008, New York, Nova Sci. Publ., Inc.
51. J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *Nature*, 2001, 410, 63.

52. S. Lee. Recent advances in crystal growth of pure and chemically substituted MgB₂. *Phys. C*, 2007, 456, 14.
53. M. Z. Zongqing, Y. Liu. Sintering process and its mechanism of MgB₂ superconductors. In: *Sintering of Ceramics – New Emerging Techniques*. 2012, InTech, 469.
54. N. Rogado, M. A. Hayward, K. A. Regan, Y. Wang, N. P. Ong, H. W. Zandbergen, J. M. Rowell, R. J. Cava. Low temperature synthesis of MgB₂. *J. Appl. Phys.*, 2002, 91, 274.
55. A. Yamamoto, J. Shimoyama, S. Ueda, Y. Katsura, S. Horii, K. Kishio. Improved critical current properties observed in MgB₂ bulks synthesized by low-temperature solid-state reaction. *Supercond. Sci. & Technol.*, 2005, 18, 116.
56. W. Goldacker, S. I. Schlachter, B. Obst, B. Liu, J. Reiner, S. Zimmer. Development and performance of thin steel reinforced MgB₂ wires and low-temperature processing for further improvements. *Supercond. Sci. & Technol.*, 2004, 17, S363.
57. M. Maeda, Y. Zhao, S. X. Dou, Y. Nakayama, T. Kawakami, H. Kobayashi, Y. Kubota. Fabrication of highly dense MgB₂ bulk at ambient pressure. *Supercond. Sci. & Technol.*, 2008, 21, 032004.
58. Z. Q. Ma, Y. C. Liu. The varied kinetics mechanisms in the synthesis of MgB₂ from elemental powders by low-temperature sintering. *Mater. Chem. Phys.*, 2011, 126, 114.
59. O. Z. Shi, Y. C. Liu, Q. Zhao, Z. Q. Ma. Phase formation process of bulk MgB₂ analyzed by differential thermal analysis during sintering. *J. Alloys & Comp.*, 2008, 458, 553.
60. A. Matsumoto, H. Kumakura, H. Kitaguchi, B. J. Senkowicz, M. C. Jewell, E. E. Hellstrom, Y. Zhu, P. M. Voyles, D. C. Larbalestier. Evaluation of connectivity, flux pinning, and upper critical field contributions to the critical current density of bulk pure and SiC-alloyed MgB₂. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89, 132508.
61. S. C. Yan, L. Zhou, G. Yan, Q. W. Yang, Y. F. Lu. Effect of carbon doping on the formation and stability of MgB₂ phase. *J. Alloys & Comp.*, 2008, 459, 452.
62. J. H. Kim, W. K. Yeoh, X. Xu, S. X. Dou, P. Munroe, M. Rindfleisch, M. Tomsic. Superconductivity of MgB₂ with embedded multiwall carbon nanotube. *Phys. C*, 2006, 449, 133.
63. R. A. Ribeiro, S. L. Budko, C. Petrovic, P. C. Canfield. Effects of boron purity, Mg stoichiometry and carbon substitution on properties of polycrystalline MgB₂. *Phys. C*, 2003, 385, 16.
64. S. Zhou, A. V. Pan, J. Horvat, M. J. Qin, H. K. Liu. Effects of precursor powders and sintering processes on the superconducting properties of MgB₂. *Supercond. Sci. & Technol.*, 2004, 17, S528.
65. A. Gumbel, J. Eckert, G. Fuchs, K. Nenkov, K.-H. Muller, L. Schultz. Improved superconducting properties in nanocrystalline bulk MgB₂. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80, 2725.
66. A. Gumbel, O. Perner, J. Eckert, G. Fuchs, K. Nenkov, K.-H. Muller, L. Schultz. High density nanocrystalline MgB₂ bulk superconductors with improved pinning. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 2003, 13, 3064.
67. C. R. Whaßler, C. Fischer, B. Holzapfel, O. Perner, J. Eckert, K. Nenkov, G. Fuchs. Low temperature preparation of MgB₂ tapes using mechanically alloyed powder. *Supercond. Sci. & Technol.*, 2003, 16, 281.

68. C. R. Whaßler, B. Birajdar, W. Gruner, M. Herrmann, O. Perner, C. Rodig, M. Schubert, B. Holzapfel, O. Eibl, L. Schultz. MgB₂ bulk and tapes prepared by mechanical alloying: influence of the boron precursor powder. *Supercond. Sci. & Technol.*, 2006, 19, 512.
69. O. Perner, J. Eckert, W. Haßler, C. Fischer, K.-H. Müller, G. Fuchs, B. Holzapfel, L. Schultz. Microstructure and impurity dependence in mechanically alloyed nanocrystalline MgB₂ superconductors. *Supercond. Sci. & Technol.*, 2004, 17, 1148.
70. J. H. Kim, W. K. Yeoh, X. Xu, S. X. Dou, P. Munroe, M. Rindfleisch, M. Tomsic. Superconductivity of MgB₂ with embedded multiwall carbon nanotube. *Phys. C*, 2006, 449, 133.
71. O. I. Lomovsky, G. V. Golubkova, L. S. Dovlitova, V. I. Zaikovskii, V. I. Maly. Mechanochemical synthesis of amorphous and crystalline magnesium diboride. *Inorg. Mater.*, 2010, 46, 22.
72. R.A. Varin, C.H. Chiu. Synthesis of nanocrystalline magnesium diboride (MgB₂) metallic superconductor by mechano-chemical reaction and post annealing. *J. Alloys & Comp.*, 2006, 407, 263.
73. R. A. Varin, C. H. Chiu, S. Li, A. Calka, D. Wexler. Application of controlled and electrical discharge assisted mechanical alloying for the synthesis of nanocrystalline MgB₂ superconducting compound. *J. Alloys & Comp.*, 2004, 370, 230.
74. H. Abe, M. Naito, K. Nogi, M. Matsuda, M. Miyake, A. S. Ohar, A. Kondo, T. Fuku. Low temperature formation of superconducting MgB₂ phase from elements by mechanical milling. *Phys. C*, 2003, 391, 211.
75. J. H. Lee, S. Y. Shin, C. J. Kim, H. W. Park. Superconducting properties of MgB₂ prepared from attrition ball-milled boron powder. *J. Alloys & Comp.*, 2009, 476, 919.
76. Y. F. Wu, Y. F. Lu, J. S. Li, S. K. Chen, G. Yan, M. H. Pu, C. S. Li, P. X. Zhang. The microstructures and superconducting properties of MgB₂ bulks prepared by a high-energy milling method. *Phys. C*, 2007, 467, 38.
77. H. Kurama, S. Erkuş, H. Gaşan. Effect of process variables on the synthesis of MgB₂ by high energy ball mill. *Physicochem. Prob. Miner. Proc.*, 2017, 53, 969.

A STUDY OF SURFACE POTENTIAL OF CVD CARBON LAYERS AND CARBON TRIBOLAYERS

N. Margaryan, Zh. Panosyan, A. Mailian, S. Voskanyan

“Heliotechnics” Laboratory
National Polytechnic University of Armenia
Yerevan, Armenia
n.margaryan@polytechnic.am

Accepted November 30, 2016

Abstract

Using atomic force microscopy, surface topological images of different type of carbon layers are obtained. The surface potentials by Kelvin’s probe method are measured for same samples. A comparative analysis of results is made.

1. Introduction

Nowadays, semiconducting nanostructures are under extensive investigation, since they have an exceptional importance for application in optoelectronics, solar energy conversion, etc. [1]. The development of these technologies is closely connected with the miniaturization of the size of samples. In particular, in case of semiconducting layers the thickness is a critical parameter. In thin layers some physical characteristics of the material dominate, which should not be of high importance. Consequently, the surface characteristics are very important in revealing the physical properties of nanostructures. A *NT-MDT Solver* AFM microscope was used to investigate the surface properties of carbon layers grown by Chemical Vapor Deposition (CVD) method [2] and layers obtained tribologically (tribolayers) [3]. The microscope was used in semi-contacting mode, which enabled to measure the surface potential of a sample along with topological characterization.

2. Method description

As it is mentioned in the abstract, semi-contacting mode was used in this study. It enables one to register the surface potential distribution over the surface of a layer with sufficient accuracy, which is of a key importance in investigation of complicated surface (interface). A very important characteristic of nanostructures is so-called work function, which is the minimum thermodynamic work needed to remove an electron from the layer surface to “reasonable far” distance. Here “reasonable far” means that the final position of the electron is far from the layer surface by atomic size but the electron is under the influence of the electric field formed in vacuum. The latter is described in the following way [4]:

$$W = -e\varphi - E_F,$$

where e is the charge of the electron, ϕ is the potential of the electric field in vacuum near the surface and E_F is Fermi's energy. Using Kelvin's probe method the difference of work functions is measured. This method is based on registration of the electric field (the gradient of potential) between the sample under study and the material with known characteristics used as a microscope probe, which in turn with normalization yields the voltage between the probe and the sample. In **Figure 1** the corresponding energy diagram is shown.

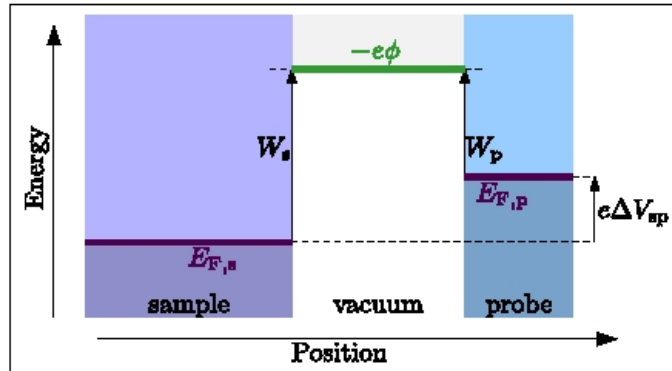


Figure 1. Energy diagram of the measurement by Kelvin method.

Thus, measuring the voltage we can calculate the difference between the work functions of the sample and the probe by the following formula:

$$e \Delta V_{sp} = W_s - W_p.$$

Though only the difference between the work functions is measured by Kelvin's method, it enables to calculate the work function of a sample, knowing the corresponding parameters of the probe material.

The surface potential ΔV_{sp} measured in this work along with the surface topology is measured by AFM, which gives an opportunity to consider the change in surface potential during surface formation case of CVD and surface transformation in case of tribolayers.

3. Measurements and numerical analysis

Among nanostructured diamond like carbon (DLC) layers, layers obtained by CVD method are of special importance due to their exceptional physical and chemical properties. Investigated here DLC layers along with the process of their formation and fractural regularities are discussed in [5], are obtained by CVD method with the use of ion and magnetron sources.

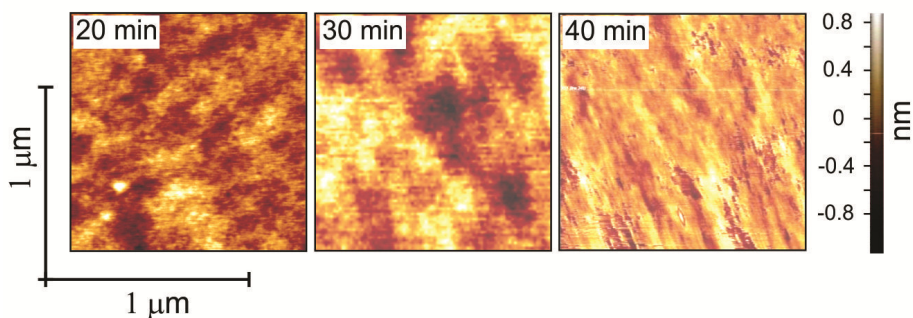


Figure 2. The topology of the surface of DLC layers obtained for different deposition time of 20, 30 and 40 min.

The surface properties at different stages of layer deposition are also important subjects to study. In **Figure 2** the topology of the surface of DLC layers obtained for different deposition time of 20, 30 and 40 min are shown.

As can be noted from **Figure 2** during CVD formation of DLC layer isles of thin (about 0.34 nm thick) are formed, which expand with deposition duration and finally spread all over the sample surface. Now let us to compare these images with corresponding surface potential (**Figure 3**).

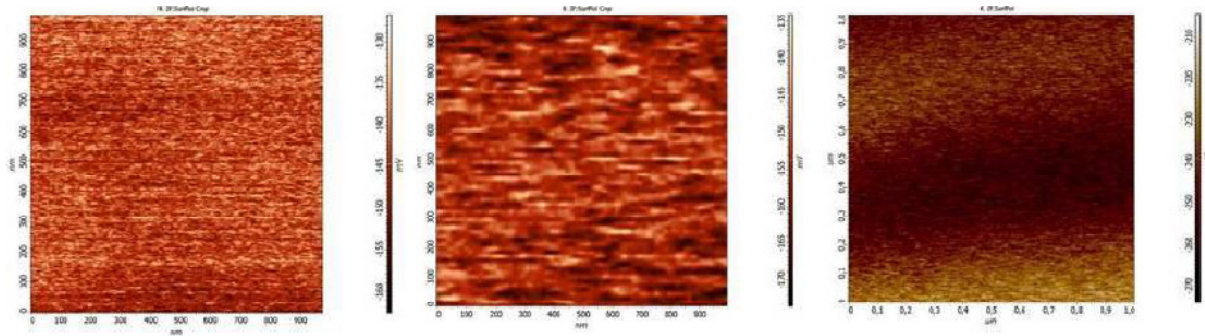


Figure 3. The surface potential of DLC layers obtained for different deposition time of 20, 30 and 40 min.

As it is seen from **Figure 3**, with the expansion of thin layer the module of surface potential increases remaining the negative values though (-140 , -165 and -250 mV, the last one for the case, when the surface is almost wholly covered by atomically thin layer), which in turn means that the layer formed at the surface is a potential well for the whole layer. Actually, at the surface of DLC studied in this work, an atomically thick layer is formed being the potential of differs from that of the rest of the layer and can affect the surface properties of the layer.

On the other side, the investigation of the surface of carbon nanostructured tribolayers also shows the presence of the abovementioned surface layer (**Figure 4**).

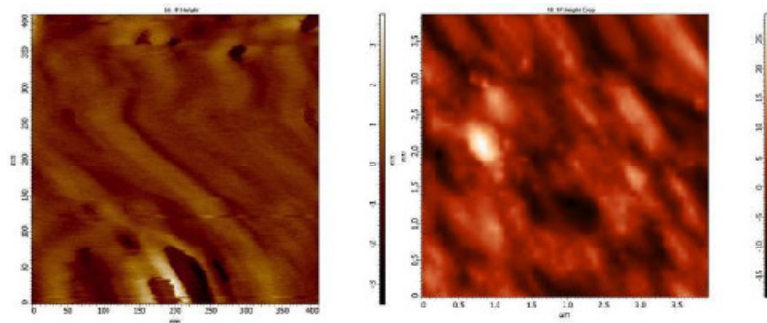


Figure 4. The AFM images of carbon tribolayers before and after peeling.

Accordingly, in [3, 5] the process of self-organization in DLC and tribologically obtained layers are described, in the aftermath of their joint study with the comparison of the results given in **Figures 2** and **4** leads to the conclusion that during two technologically different procedures similar atomically thick layers are self-organized, and the surface potentials of the thickness of both match the properties described in [6, 7]. From this point of view it is interesting the variation of surface properties after surface peeling with scotch tape as given in [3]. In **Figure 4** the AFM images of carbon tribolayers before and after peeling are shown.

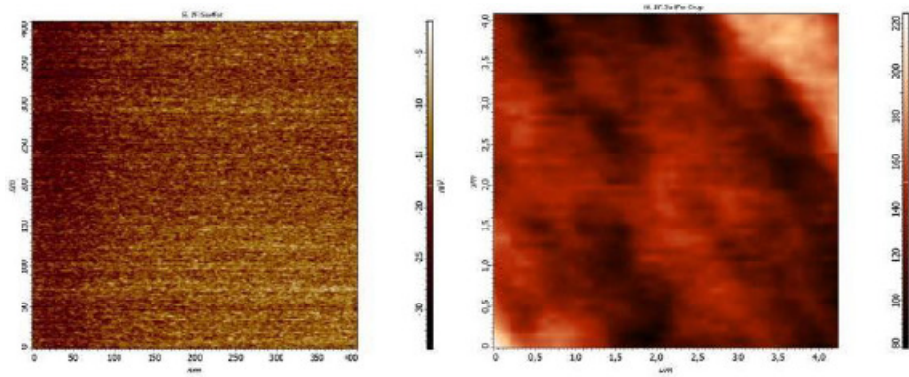


Figure 5. Surface potentials of carbon tribolayers before and after peeling are shown.

As it is seen from **Figure 5**, after the removal of the thin surface layer the surface potential turns to positive values and this testifies for higher conductivity of the removed layer, in comparison with the layer bulk underneath [8].

References

1. H. Mariguchi, H. Ohara, M. Tsujioka. History and applications of diamond-like carbon manufacturing processes. *Sci. Tech. Rev.*, 2013, 2013, 52.
2. Ch. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed. 2005, Hoboken, John Wiley & Sons, Inc.
3. Zh. Panosyan, A. Gharibyan, A. Sargsyan, H. Panosyan, D. Hayrapetyan, Y. Yengibaryan. Preparation and investigation of diamond-like carbon nanocomposite thin films for nanophotonics. In: *Proc. SPIE, Nanophotonic Mater. VII*, Eds. S. Cabrini, T. Mokari. 2010, vkm 7755, 77550Q1.
4. M. Mailian, A. Mailian. *J. Chem. Eng. & Chem. Res.*, 2016, 3, 962.
5. N. Margaryan, Zh. Panosyan, A. Mailian, S. Voskanyan. Investigation of diamond-like carbon films physical properties using multifractal analysis method. In: *Abs. Book Nanotech France*, 2016, 153.
6. L. Yan, Ch. Punckt, I. A. Aksay, W. Mertin, G. Bacher. Potential distribution in functionalized graphene devices probed by Kelvin probe force microscopy. *AIP Conf. Proc.*, 2011, 1399, 819.
7. O. Kazakowa, V. Panchel, T. L. Burnett. Epitaxial graphene and graphene-based devices studied by electrical scanning probe microscopy. *Crystals*, 2013, 3, 191.
8. C. Barth, T. Hynninen, M. Bielezki, C. R. Henry, A. S. Foster, F. Esch, U. Heiz. AFM tip characterization by Kelvin probe force microscopy. *New J. Phys.*, 2010, 12, 093024.

ELECTRICAL PROPERTIES OF PURE AND Ag-DOPED SnO₂ NANOSTRUCTURES OBTAINED BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION TECHNIQUE

S. Nagirnyak, V. Zhorov, T. Dontsova, I. Astrelin

Department of Chemistry
National Technical University of Ukraine
“Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”
Kyiv, Ukraine
nagirnyak_sv@ukr.net

Accepted November 29, 2016

Abstract

Current–voltage characteristics of SnO₂ samples have been investigated in the air at different temperatures. The samples were prepared by chemical vapor deposition method. In order to study the influence of doping and morphology on electrical properties current–voltage curves for pure and doped zero-dimensional SnO₂ and pure one-dimensional tin (IV) oxide nanostructures were measured..

1. Introduction

One of the most important characteristics of semiconducting gas sensors is a sensitivity or sensor signal. The sensitivity is highly dependent on porosity, crystalline size and presence of additives. It is established that the use of nanostructured materials can increase the sensitivity of the layers due to the higher surface area for contact with the gas. Considering that the sensing reaction occurring mainly on the surface of sensitive material, one of the first requirements for improving the sensitivity of the sensor is control of particle size of semiconducting materials. Here not only the particles size is important but the morphology of nanostructures as well, because a great impact does the surface-to-volume ratio, increasing of which leads to significant changes in the sensitivity of the sensor [1]. From this point of view it is very interesting one-dimensional morphology of materials, which provides high values of surface-to-volume ratio while maintaining sufficient chemical and thermal stability with minimum power consumption and low weight. High values of specific surface area show that most atoms (or molecules) are concentrated on the surface. Thus, the reaction between the target gas and chemically active molecules (O⁻, O²⁻, H⁺, and OH⁻) are possible even at low temperatures [2].

Also, sensor signal as well as the selectivity of gas sensors semiconductor layers can be improved by adding various catalytic additives or modifying sensitive surface layers [3 – 6].

Sensor signal of metal-oxide gas detectors can be evaluated due to electrical properties of sensitive layers. To estimate electrical properties usually current–voltage characteristics ($I - V$ curves) are used. The aim of this research consists in study and comparison the temperature dependences of current–voltage curves of SnO₂ nanostructures. The effect of doping and morphology on the electrical properties will be investigated as well.

2. Experimental

Measurements of current–voltage characteristics were carried out on test structures of gas sensors. The schematic diagram of gas sensor structure is shown in **Figure 1**. It consists of glass ceramic substrate coated with nickel electrodes and connected with silvered copper wires covered by teflon.

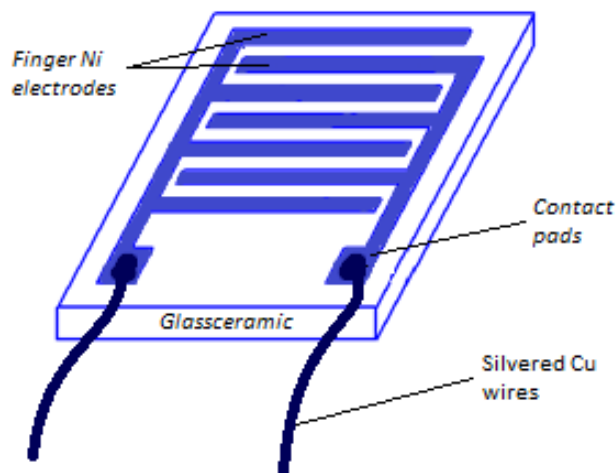


Figure 1. Scheme of gas sensor structure.

SnO₂ samples were synthesized from tin (II) oxalate by chemical vapor deposition (CVD) method in inert atmosphere at 1123 K [7, 8]. The doping of SnO₂ nanostructures was performed by impregnation with AgNO₃ solutions of different concentrations [9]. For study of electrical properties were selected 6 samples (**Table 1**).

Table 1. Obtained SnO₂ samples.

Sample	Sample Structure (dimension)	Content of Ag, %
Sample 1	Zero-dimensional (0D)	–
Sample 2		1.2
Sample 3		1.7
Sample 4		3.2
Sample 5		6.2
Sample 6	One-dimensional (1D)	–

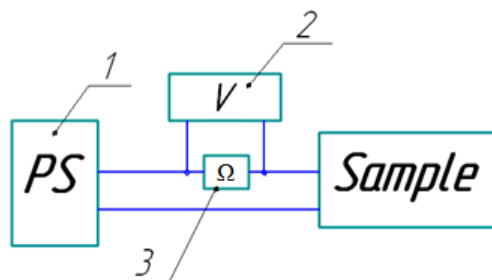


Figure 2. Block diagram for studying of $I-V$ characteristics:
1 – power supply, 2 – voltmeter, 3 – model resistance.

The sensitive layer of tin (IV) oxide was coated on substrate by deposition. Substrate with electrodes was placed in a container with SnO₂ suspension in ethanol and kept until completely dry.

Figure 2 shows the block diagram for studying of electrical properties of gas sensors.

The sample of tin (IV) oxide was placed in tube furnace, and voltage measurements were performed on the air during heating furnace till 453 K.

3. Results

Figure 3 presents $I - V$ curves of pure and modified zero-dimensional SnO₂ samples, measured in air, in the range of initial voltage 5 – 30 V at different temperatures.

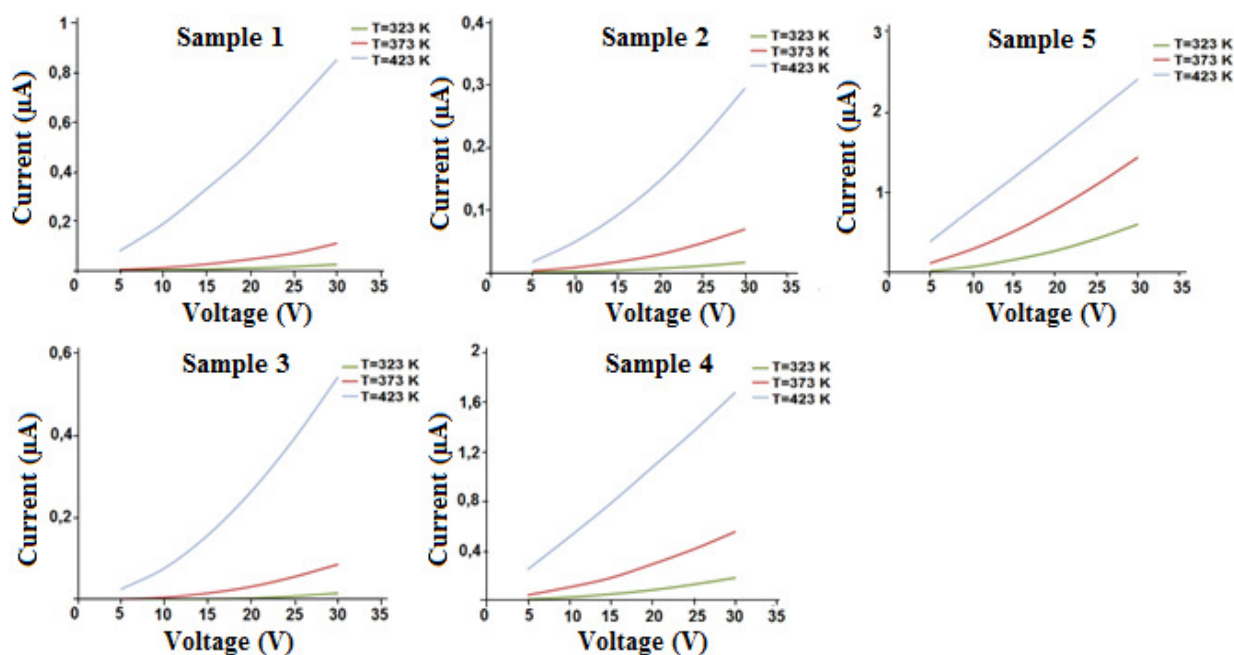


Figure 3. Current–voltage curves of zero-dimensional tin (IV) oxide samples.

Nearly for all samples current–voltage characteristics are nonlinear throughout the range of the applied voltage. The exceptions are $I - V$ curves for Sample 4 and Sample 5 at 423 K. Current–voltage characteristics of Samples 1 – 3 at 323 K and 373 K show instability of the current in the voltage range less than 15 V – the current is constantly decreasing in time almost to values the measurement of which is limited by the sensitivity of the device.

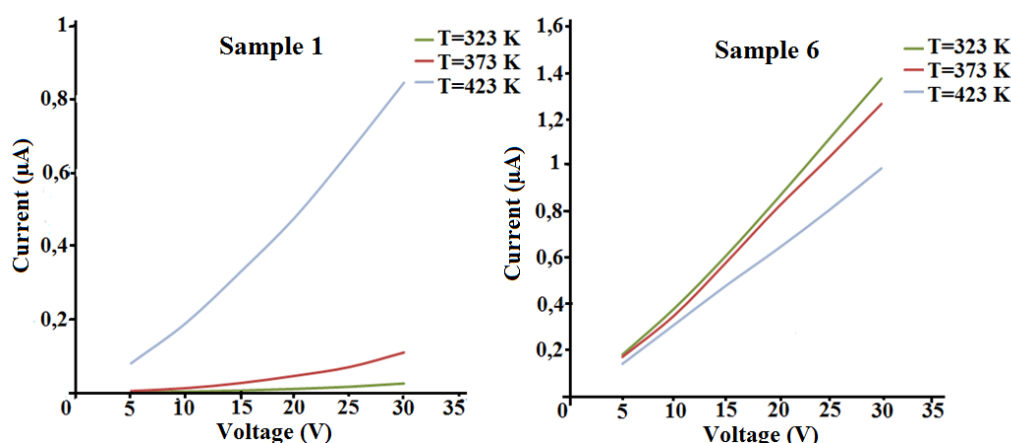
The values of resistance at 323, 373 and 423 K and at different voltage values, calculated from obtained data, are presented in **Table 2**.

The resistance of SnO₂ samples is decreasing with increase of temperature pointing at the semiconducting behavior. At the same time, the absolute values of resistance are decreasing with increase of initial voltage values. The doping of tin (IV) oxide samples by argentine up to 2% leads to increasing of the electrical resistance. Further increase of the amount of the modifier causes a sharp decrease in resistance.

In order to study the influence of morphology on electrical properties $I - V$ curves for pure zero-dimensional and pure one-dimensional tin (IV) oxide nanostructures were measured. **Figure 4** shows $I - V$ curves at 323, 373 and 423 K in range of voltage 5 – 30 V.

Table 2.Electrical resistance of pure and doped zero-dimensional SnO₂ samples.

Voltage, V \ Sample	5	10	15	20	25	30
T = 323 K						
Sample 1	5546	3990	2669	1970	1553	1190
Sample 2	12490	7133	4678	3216	2394	1854
Sample 3	49990	14276	7490	4990	2768	1865
Sample 4	615	407	296	234	187	157
Sample 5	217	129	84	64	50	40
T = 373 K						
Sample 1	1657	1240	872	635	500	395
Sample 2	3115	1842	1354	942	748	590
Sample 3	4157	2490	1240	860	585	438
Sample 4	175	133	105	85	71	61
Sample 5	49	35	28	22	18	16
T = 423 K						
Sample 1	99	79	62	53	46	40
Sample 2	407	284	217	175	145	123
Sample 3	323	203	137	102	83	69
Sample 4	16	16	14	13	12	12
Sample 5	5	4	4	4	4	4


Figure 4.Current–voltage curves of 0D (Sample 1) and 1D (Sample 6) tin (IV) oxide samples.

As it is seen in figure, the current-voltage dependences of these samples are different. For 0D SnO₂ sample $I - V$ curves are non-Ohmic at all temperature values. While 1D tin (IV) oxide sample characterized by linear (Ohmic) current–voltage dependences. It is known that the Ohmic behavior of current–voltage characteristics is very important for the sensory properties of the material, as the sensitivity is maximal for ohmic semiconductors [10].

The values of resistance at different voltage values, calculated from obtained data, are presented in **Figure 5**.

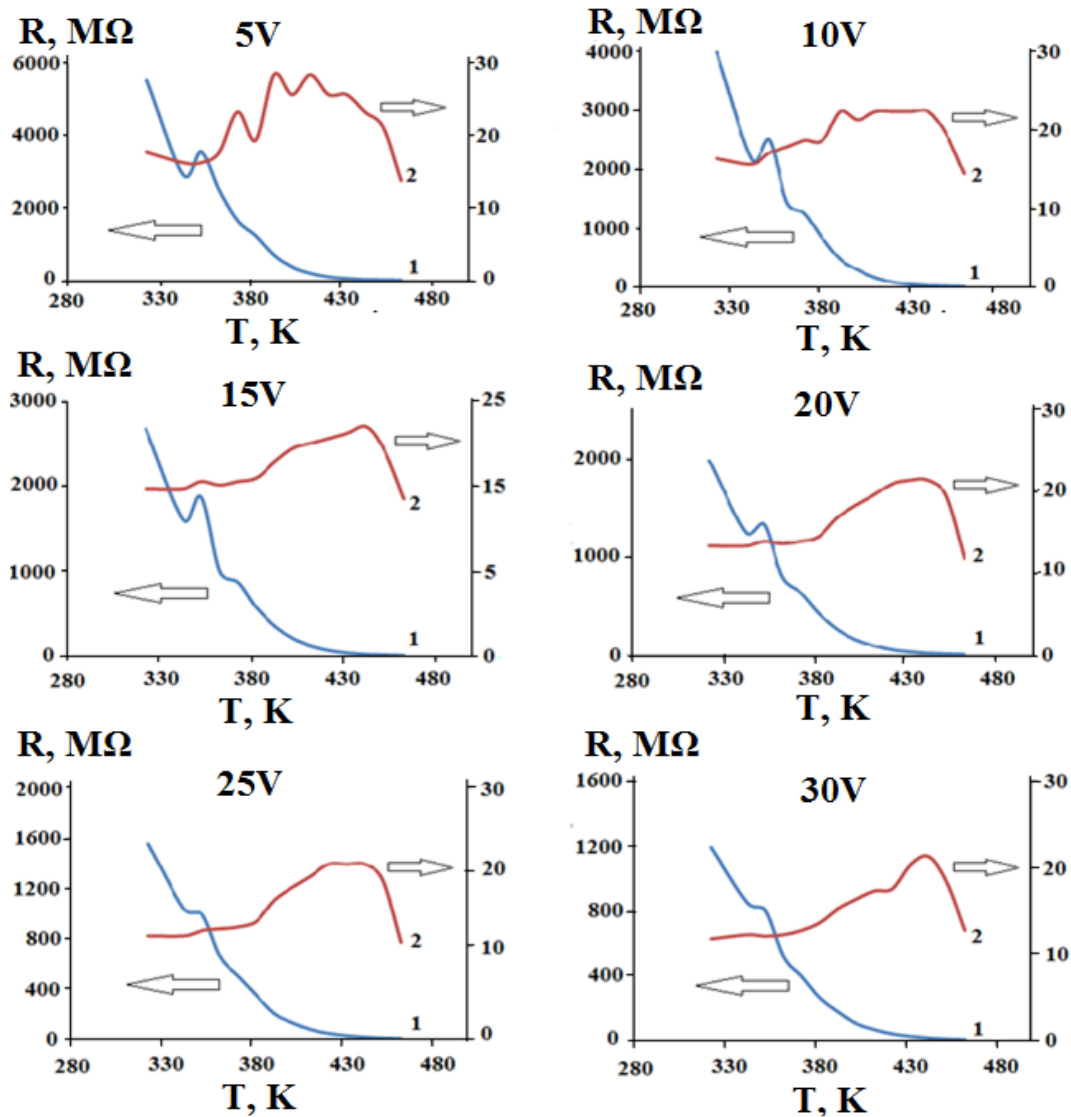


Figure 5. Temperature dependences of resistivity of tin (IV) oxide samples: 1 – Sample 1 and 2 – Sample 6.

Thus, the presented graphs show that zero-dimensional and one-dimensional tin (IV) oxide nanostructures differ not only by the size of electrical resistance, but by the nature of its dependence on temperature as well. The value of the electrical resistance decreases with increasing of temperature for zero-dimensional SnO_2 , while the temperature dependence of the electrical resistance of 1D SnO_2 nanostructures exhibits a maximum with the highest values of electrical resistance observed at a temperature of 423 K.

4. Discussion

Depending on the type of sensors the current–voltage curves can be linear or nonlinear. **Figure 6** shows I – V curves of typical metal-oxide-based gas sensors [11]. Resistor-type sensors with ohmic properties show linear I – V curves (**Figure 6a**). Their conductance ($G = dI / dV$) is independent of the applied voltage and reversible change as a function of partial pressure of gaseous species (p_1 and p_2 – two different partial pressures). Partial-pressure-dependent nonlinear I – V curves are characteristic for diode-type sensors (**Figure 6b**).

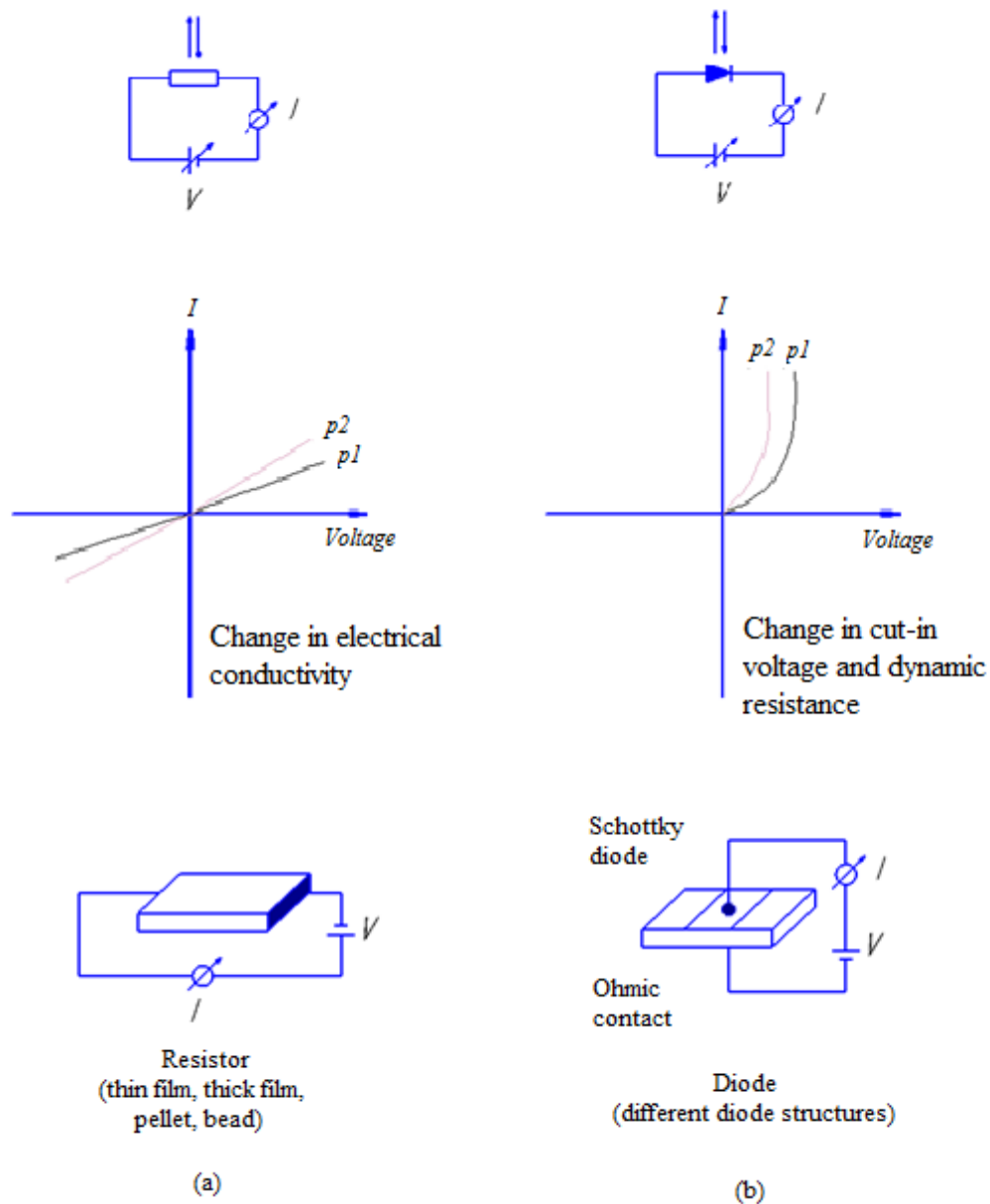


Figure 6. Current–voltage curves of typical oxide-based sensors [11].

Talking about differences between the resistor and diode, one should note that a diode is a type of electrical device that allows the current to move through it in only one direction. A resistor itself is an electric component that is used to provide resistance to a current in the circuit. These components are engineered to be able to maintain a stable resistance value[12].

Obtained experiments show that the current-voltage characteristics of zero-dimensional and one-dimensional SnO₂ samples are of different type. It has been found that I-V curves of zero-dimensional tin (IV) oxide samples are nonlinear, but the nature of curves can be changed by modifying and increasing the operating temperature. For one-dimensional tin (IV) oxide samples current-voltage characteristics are Ohmic at all temperatures. It has been revealed that there are no linear relationships between the magnitude of electrical resistance of SnO₂ samples and the percentage of the modifier. With increasing of the amount of argentum the values of the resistance for modified tin (IV) oxide come to the maximum.

As it was mentioned above the sensitivity of gas sensor devices is highest for Ohmic semiconductor. From this, it can be concluded that electrical characteristics of sensitive layers can be improved by changing the nanostructure morphology or modifying the surface of the material. These changes in the nature of $I - V$ characteristics can be explained as by the presence of acceptor impurities or obtaining a p-type semiconducting SnO₂ structures (in the case of doped tin (IV) oxide nanostructures) as by the higher concentration of active atoms (or molecules) on the surface (as for doped zero-dimensional nanostructures and one-dimensional morphology materials).

5. Conclusions

The conducted research showed that the electrical properties of tin (IV) oxide nanostructures depend on the temperature, the amount of added modifier and also on the morphology of the material. However, there is no linear correspondence between the amount of the modifier and the nature of $I - V$ characteristics. The difference in current-voltage curves can be caused by changing of the type of conductivity or increasing the number of free electrons on the surface. But for deeper understanding of the impact of doping and changes in morphology on the electrical properties additional studies are needed.

References

1. J.-M. Pan, B. L. Maschhoff, U. Diebold, T. E. Madey. Structural study of ultrathin metal films on TiO₂ using LEED, ARXPS and MEED. Surf. Sci., 1993, 291, 381-394.
2. M. M. Arafat, B. Dinan, Sh. A. Akbar, A. S. M. A. Haseeb. Gas sensors based on one dimensional nanostructured metal-oxides: A review. Sensors, 2012, 12, 7207-7258.
3. A. Cabot, J. Arbiol, J. R. Morante, U. Weimar, N. Bârsan, W. Göpel. Analysis of the noble metal catalytic additives introduced by impregnation of as obtained SnO₂ sol-gel nanocrystals for gas sensors. Sensors & Actuators B, 2000, 70, 87-100.
4. G. A. Tompsett, G. A. Bowmaker, R.P. Cooney, J. B. Metson, K. A. Rodgers, J. M. Seakins. The Raman spectrum of brookite, TiO₂ (Pb_{ca}, $Z = 8$). J. Raman Spectroscopy, 1995, 26, 57-62.
5. R. J. González. Raman, infrared, X-ray, and EELS studies of nanophasetitania. Ph. D. Thesis. 1996.
6. A. Cabot, A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, J. R. Morante, N. Bârsan. Influence of the catalytic introduction procedure on the nano-SnO₂ gas sensor performances. Where and how stay the catalytic atoms? Sensors & Actuators B, 2001, 79, 98-106.
7. S. V. Nagirnyak, V. A. Lutz, T. A. Dontsova, I. M. Astrelin. Synthesis and characterization of tin (IV) oxide obtained by chemical vapor deposition method. Nanoscale Res. Lett., 2016, 11, 343 (1-7).
8. S. V. Nagirnyak, V. A. Lutz, T. A. Dontsova, I. M. Astrelin. The effect of the synthesis conditions on morphology of tin (IV) oxide obtained by vapor transport method. Springer Proc. Phys., 2016, 183, 331-342.
9. В. А. Люц, С. В. Нагирняк, Т. А. Донцова. Синтез и свойства допированного и недопированного станума (IV) оксида. Euro. J. Sci. Res., 2016, II, 1(13), 881-889.

10. T. Zhai, X. Fang, M. Liao, X. Xu, H. Zeng, B. Yoshio, D. Golberg. A comprehensive review of one-dimensional metal-oxide nanostructure photodetectors. *Sensors*, 2009, 9, 6504-6529.
11. G. Eranna. *Metal Oxide Nanostructures as Gas Sensing Devices*. 2012, Boca Raton, CRC Press.
12. <http://www.differencebetween.info/difference-between-diode-and-resistor>

InP BASED NANOMATERIALS FOR TELECOMMUNICATION

D. Laperashvili¹, T. Laperashvili², A. Chanishvili²

¹ Department of Telecommunication
Georgian Technical University
Tbilisi, Georgia.

² V. Chavchanidze Institute of Cybernetics
Georgian Technical University
Tbilisi, Georgia
lafera2002@yahoo.com

Accepted December 1, 2016

Abstract

Investigations of dependence of photo spectral characteristic of In / GaP contacts on an annealing temperature (150 – 350 °C) showed strong photosensitivity in the near infrared spectrum range related with the formation of a new nanomaterial on GaP surface due to the interaction between the metallic indium and the semiconductor (GaP) during the annealing. A possible mechanism of interaction of In and GaP is discussed and a phenomenological model of the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < 1$) nanomaterial formation on the GaP surface is presented.

1. Introduction

The rapid development of telecommunications leads to the appearance of new directions of nanoscience, nanotechnology and new realizations of principles of the quantum mechanics [1 – 3]. An optical telecommunication link comprises a transmitter, a receiver and an optical fiber cable connecting them. It's known that the optical signal undergoes attenuation during the propagation inside the optical fiber. The dependence of the attenuation on the wavelength for a typical modern silica fiber is shown in **Figure 1**. The signal loss in the cable limits the signaling distance with the value of about 100 km [4]. Optical amplifiers allow overcoming this limitation by means of the attenuated optical signal restitution. The amplifiers operating at the wavelengths of 1300 and 1550 nm are required in this case. The III–V semiconductors and, in particular, their complex alloys are well suited for this purpose.

The III–V semiconductor materials have good optical and electrical properties for the use in photonic and electronic devices of high performance. The density of modification of the states due to the dimensionality of semiconductor nanostructures [quantum well (QW), quantum wire (QW) and quantum dots (QDs)] is responsible for the improvement of the properties of these semiconductors based devices.

The most extensively investigated QD system is the Indium Arsenide (InAs) embedded in a Gallium Arsenide (GaAs) matrix. The first QDs laser and the semiconductor amplifier were fabricated using this system.

As it can be seen from **Figure 1**, the devices for fiber optical communication must operate at 1.30 and 1.55 μm [4]. The optical quantum networks of the nearest future require the development of photon sources emitting at the appropriate wavelengths. For this purpose, a low density QD material based on InP substrates was developed. It was shown that the InP nano crystals (NCs) are very promising for the telecommunication applications. This material possesses highly efficient narrow linewidth single photon emission from InAs/AlGaInAs/InP QDs at the wavelengths above 1.5 μm that are compatible with the standard long-distance fiber communication.

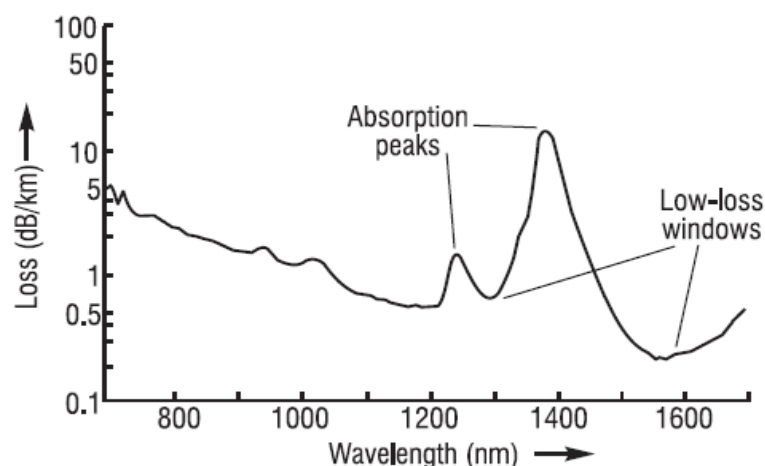


Figure 1. The attenuation spectrum of silica fibers [4].

The operation principles of semiconductor optical amplifiers (SOA) as well as the fabrication method and the optical properties of III–V semiconductors based amplifiers were studied in [5]. Currently, the QD semiconductor optical amplifiers (SOA) have been considered as ultra wideband polarization insensitive high-power amplifiers and high-speed signal regenerators for the next-generation communication systems. The basic requirements for the material and structure of QDs for the broadband amplification are: the emission wavelengths covering 1.3 – 1.6 μm and the possibility of realization of widely-tunable narrow linewidth lasers for coherent communication [6]. The fabrication technologies of the InP NCs were described in [7 – 9]. A different fabrication method of the InP NCs on the GaP surface was reported in [10] and here a phenomenological model of InP nanomaterial formation is presented.

2. Experimental

An undoped n-type GaP wafers grown by the Czochralski method with the thickness of about 200 – 250 μm and the carrier concentration of $2 \cdot 10^{16} - 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ were used in our experiments. The technology of electrochemical deposition of metals on a semiconductor surface used for the fabrication of the metal/semiconductor contacts with “near-ideal” photoelectric characteristics is described in [11, 12]. The innovation of this method is that the semiconductor surface etching and the metal deposition are carried out as a unified technological process. The semiconductor surface was etched electrochemically just before the metal deposition. After the electrochemical deposition of the metallic thin film, the GaP wafers were cut to samples of 2 – 4 mm^2 area and further annealed in the hydrogen atmosphere during various time and at various temperatures by means of the equipment described in [13].

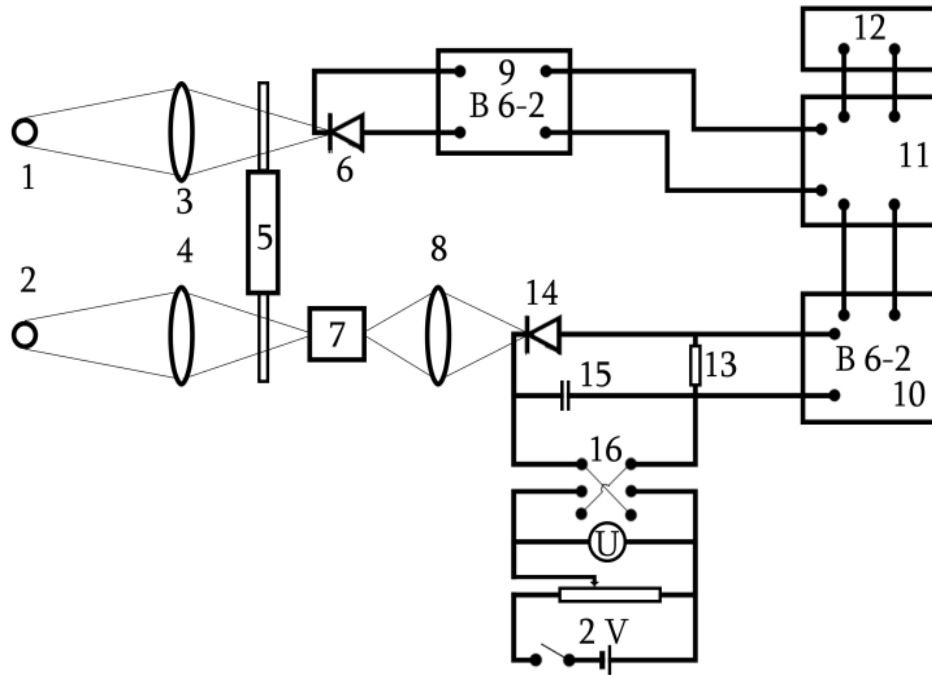


Figure 2. The diagram of the photoresponse measurement device: light sources (1, 2), lenses (3, 4, 8), light modulator (5), standard photodiode (6), monochromator (7), diode (14), capacitor (15), switch (16), selective amplifiers (9, 10), synchronic detector (11), and recorder (12).

The In/GaP contacts were annealed under different conditions: the temperature varied from 100 to 350 °C, the annealing time changed from 3 to 10 min. The photospectral characteristic of the In / GaP contacts depending on the annealing conditions was investigated. In **Figure 2** the diagram of the experimental setup is shown. The setup contains a monochromator, appropriate light sources, filters and measurers. The measurement accuracy is enhanced by the use of a synchronous detection system.

3. Results and discussion

The measured photospectral characteristic of the In / GaP contact annealed at 290°C in hydrogen environment is shown in **Figure 3**. It can be seen that the photospectral characteristic consists of two separated regions 1.0 – 2.2 and 2.6 – 3.0eV.

The photospectral characteristic of In / GaP annealed at 150 – 350 °C during 3 – 10 min shows strong photosensitivity related with the formation of a new material on the GaP surface via the metal (In) and the semiconductor (GaP) interaction. Similar results were described in [13], where strong influence of the temperature of droplet epitaxy process on the InP based nanomaterial formation was found. Moreover, the authors show that the temperature of deposition is a key parameter for the NCs size control; at higher deposition temperature QDs of a larger size were obtained due to larger droplets being formed by merging of the small indium droplets. The uniformity of QDs is optimized at the temperature of deposition of 250 °C.

On the basis of our earlier experimental results [10, 11, 13] and the analysis of the recent research works [9, 14, 15] we elaborated a phenomenological model of the InP nanoclusters formation on the GaP surface consisted of the stages illustrated in **Figure 4**.

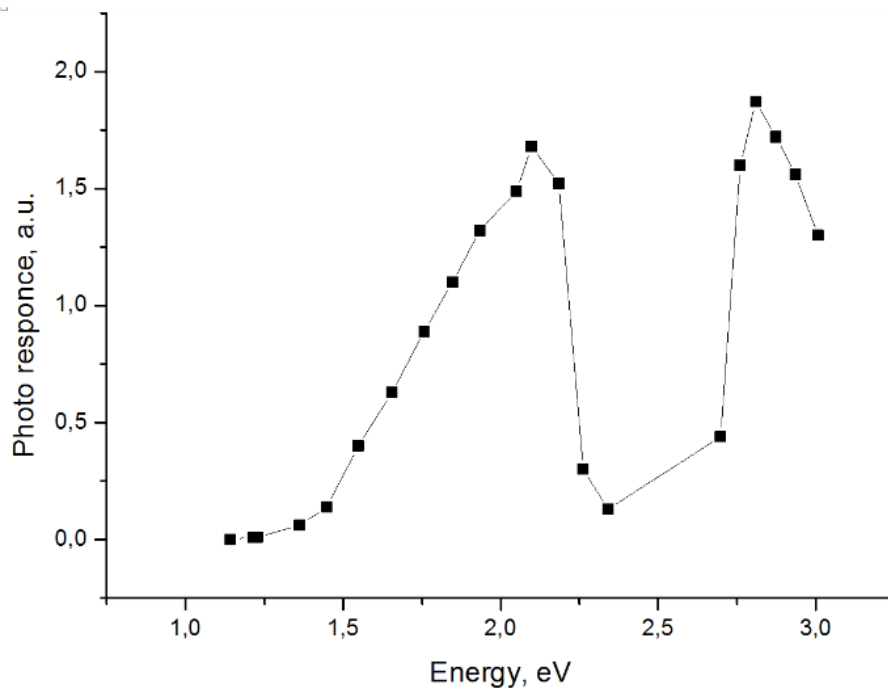


Figure 3. Photo-spectrum of In / GaP annealed at 290 °C during 10 min.

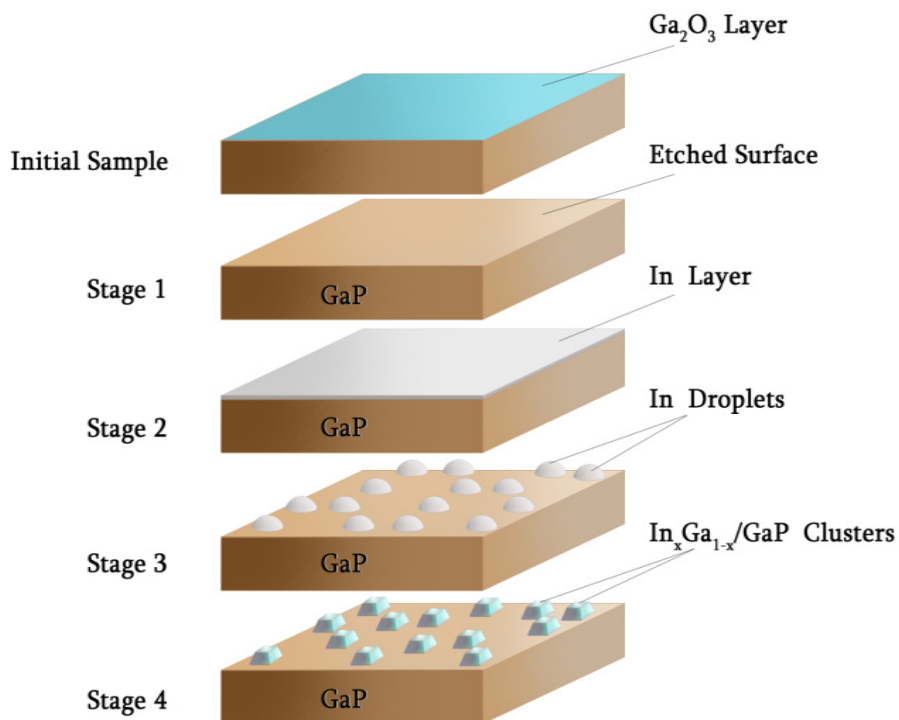


Figure 4. Illustration of the InP nano-clusters formation on the GaP surface.

We can see that the initial GaP surface is covered with a natural oxide thin film of Ga_2O_3 . At the first stage, the electrochemical cleaning of the GaP surface is performed, and then the electrochemical deposition of a metallic Indium (In) thin film on the freshly cleaned GaP surface is carried out. After that, the samples were held at 180 °C (150 °C is the melting point of

In) during 1 – 2 min in the hydrogen or nitrogen atmosphere for the In droplet formation on the GaP surface. At the last stage the samples annealing in the same system at 100 – 600°C during 5 – 30 min for interdiffusion of In, Ga and auto diffusion of P from GaP into In droplets is performed. As a result, InGaP nanoclusters were formed on the GaP surface.

The influence of annealing temperature 100 – 350 °C on the In / GaP contact properties was investigated. A new region of the strong photosensitivity was detected. The appearance of this region was related to the formation of a new material on the GaP surface, via the metal and semiconductor interaction. Although there is no direct confirmation of this assumption, the InP NCs formation mechanism on the GaP surface is discussed, taking into account the publications and our results of photospectral measurements. In **Figure 3** strong photosensitivity in the 1.75 – 2.05 eV area is shown [10]. On the other hand, according to [15], the photoluminescent peak between 1.9 and 2 eV is connected with the InP / GaP QDs.

4. Conclusions

The electrochemical deposition of the In thin film and further heating in an inert gas atmosphere gives rise for the InP NCs formation on the GaP surface due to the interaction between the metallic indium and the semiconductor (GaP) during the annealing process.

The investigations of photospectral characteristic of the In / GaP contacts versus the annealing temperature (100 – 350 °C) show strong photosensitivity in the near infrared area. According to the phenomenological model presented here InGaP nanocrystals were formed on the GaP surface by interdiffusion of In, Ga and auto diffusion of P from GaP into In droplets during annealing.

References

1. P. Mushonga, M. Onani, A. Madiehe, M. Meyer. Indium phosphide-based semiconductor nanocrystals and their applications. *J. Nanomater.*, 2012, 2012, 869284.
2. M. Benyoucef, M. Yacob, J. P. Reithmaier, J. Kettler, P. Michler. Telecom-wavelength (1.5 μm) single-photon emission from InP-based quantum dots. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 103, 162101.
3. L. Goldstein, F. Glas, J. Y. Marzin, M. N. Charasse, G. Le Roux. Growth by molecular beam epitaxy and characterization of InAs / GaAs strained layer superlattices. *Appl. Phys. Lett.* 47, 1985, 1099;
4. M. J. Adams, I. D. Henning. Optical fibers and sources for communications. *Electron. Lett.*, 1979, 15, 106.
5. D. Laperashvili. Semiconductor optical amplifier in communication. – *in press*.
6. X. Sun, Q. Chang, Zh. Gao, Ch. Ye. Ultra-broadband semiconductor optical amplifier for long-reach optical access networks. *Optoelectronics & Communications*, 2016, SPIE Newsroom. DOI: 10.1117/2.1201603.006397.
7. S. Tamang, C. Lincheneau. Chemistry of InP nanocrystal syntheses. *Chem. Mater.*, 2016, 28, 2491.
8. J. Drbohlavova, V. Adam, R. Kizek, J. Hubalek. Quantum dots – Characterization, preparation and usage in biological systems. *Int. J. Mol. Sci.*, 2009, 10, 656.

9. A. Nemcsics. Quantum dots prepared by droplet epitaxial method, nanotechnology and nanomaterials. In: Quantum Dots – Theory and Applications (Ed. V. N. Stavrou), 2015.
10. T. Laperashvili, I. Imerlishvili, M. Khachidze, D. Laperashvili. Photoelectric characteristics of contacts In-semiconductor A3B5. Proc. SPIE, Nano & Micro Technol., 2003, 502.
11. T. Laperashvili. Method of fabrication of Schottky barrier. Patent of Georgia, 1992, 46, 27.
12. X. Sun, Q. Chang, Zh. Gao, Ch. Ye. Ultra-broadband semiconductor optical amplifier for long-reach optical access networks. Optoelectronics & Communications, 2016, SPIE Newsroom. DOI: 10.1117/2.1201603.006397.
13. T. Laperashvili, O. Kvitsiani, D. Laperashvili, M. Elizbarashvili, A. Chanishvili. Nanotechnology and semiconductor devices. Nano Studies, 2014, 10, 83.
14. W. Jevasuwan, S. Ratanathamman, S. Panyakeow. Influence of crystallization temperature on InP ring-shaped quantum-dot molecules grown by droplet epitaxy. Microelectr. Eng., 2010, 87, 1416.
15. F. Hatami. Indium Phosphide Quantum Dots in GaP and in $\text{In}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{P}$ (Dissertation). 2002, Berlin, Humboldt–Universitatzu Berlin.

**НОВЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ФОРМИРОВАНИЯ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ НА
ПОВЕРХНОСТЯХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ А³В⁵**

**В. Л. Берковиц¹, В. П. Улин¹, Г. Т. Илуридзе²,
Т. А. Минашвили², К. Д. Давитадзе²,
А. В. Гигинейшвили², П. Дж. Кервалишвили²**

¹ Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе
Российская академия наук
Санкт-Петербург, Россия
vladimir.berkovits@mail.ioffe.ru

² Грузинский технический университет
Тбилиси, Грузия

Принята 8 ноября 2016 года

Аннотация

Предложен электрохимический метод, позволяющий формировать на поверхности полупроводниковых кристаллов InP массивы кластеров индия с размерами, лежащими в нанометровом диапазоне. Нанокластеры индия образуются в результате восстановления атомарным водородом атомов индия из материала самого полупроводника. Средний размер нанокластеров зависит от катодного тока, протекающего через кристалл, и обычно лежит в диапазоне 20–70 нм. Данная методика может быть использована для формирования нанокластеров индия для фундаментальных исследований и практического применения.

Исследования металлических наночастиц ведутся в настоящее время в ведущих мировых центрах. Если размер таких частиц много меньше длины волны падающего света, то электроны внутри частицы колеблются в фазе с полем электромагнитной волны. На частоте резонанса, определяемой размером и формой частицы, а также диэлектрическими свойствами окружающей ее среды, в частице могут возбуждаться локализованные поверхностные плазмоны – коллективные колебания электронной плотности. Частота плазмона для металлических частиц лежит, обычно, в оптической или ультрафиолетовой областях спектра. Важно, что возбуждение локализованных плазмонов приводит к появлению локального электромагнитного поля в ближайшей окрестности частицы. В результате поле падающей световой волны на резонансной частоте плазмона вблизи частицы оказывается усилено, причем коэффициент усиления может составлять два-три порядка. Использование эффекта усиления поля рассматривается как весьма перспективный метод для увеличения эффективности работы многих приборов

электроники и оптоэлектроники, таких, как преобразователи солнечной энергии, газовые сенсоры, светоизлучающие полупроводниковые структуры, плазмонные лазеры, нановолноводы и т.д. [1, 2]. Поэтому в настоящее время интенсивно ведутся поиски методик, обеспечивающих формирование ансамблей металлических наночастиц контролируемого размера на подложках различной природы. В этом направлении выполнена наша работа.

Для формирования металлических наночастиц существует несколько способов, среди которых наибольшее распространение имеют термическое вакуумное напыление с последующим отжигом и лазерное диспергирование (лазерная абляция) [3]. Мы разработали альтернативный электрохимический метод, в котором металлические наночастицы формируются на поверхности полупроводниковой (A³B⁵) подложки из атомов металла третьей группы, входящего в состав самого полупроводника. Этим методом, в частности, можно формировать наночастицы индия на поверхности индий – содержащих полупроводников A³B⁵ – InP и InAs [4]. Формирование наночастиц In на поверхности (001) происходит в результате последовательности химических реакций в электрохимической ячейке со слабокислым (pH ~ 5) водным раствором NH₄Cl. Когда отрицательное смещение прикладывается к кристаллу InP, помещенному в раствор и являющемуся катодом, находящиеся в электролите гидратированные протоны H₃O⁺ восстанавливаются на поверхности кристалла до активного атомарного водорода H* согласно реакции (1):



Основная часть восстановленных атомов быстро рекомбинирует с образованием атомного водорода, который выделяется из раствора. В то же время небольшая часть атомов возбужденного водорода реагирует с кристаллом InP на интерфейсе кристалл / электролит, согласно реакции (2):



Как видно, в результате реакции (2) на поверхности InP восстанавливаются атомы индия, адсорбирующиеся поверхностью кристалла. Эти атомы мигрируют по поверхности и формируют наночастицы – нанокластеры. Размеры формирующихся нанокластеров зависят от величины плотности тока, протекающего в цепи, и длительности обработки. Другой продукт реакции (2) – газообразный фосфин PH₃, испаряется из раствора. В наших экспериментах нанокластеры индия формировались при фиксированной плотности тока, которая составляла 20 мА / см². Длительность электрохимической обработки менялась в пределах 12 – 18 мин. В этих условиях на поверхности InP образовывались нанокластеры In, средние размеры которых лежали в пределах 30–60 нм.

Сформированные на поверхности (001)InAs индиевые нанокластеры изучались с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На **Рисунке 1** показано СЭМ изображение нанокластеров, полученных в результате электрохимической обработки в течение 14 мин. На рисунке ясно видны нанокластеры, распределенные по поверхности подложки случайным образом. Некоторые из нанокластеров имеют различимую огранку. Размер нанокластеров неоднороден, что, по-видимому, связано с неоднородностью протекания тока через поверхность подложки. О форме нанокластеров In можно получить дополнительную информацию из СЭМ изображения, полученного при наклонном падении электронного пучка – см. **Рисунок 2**.

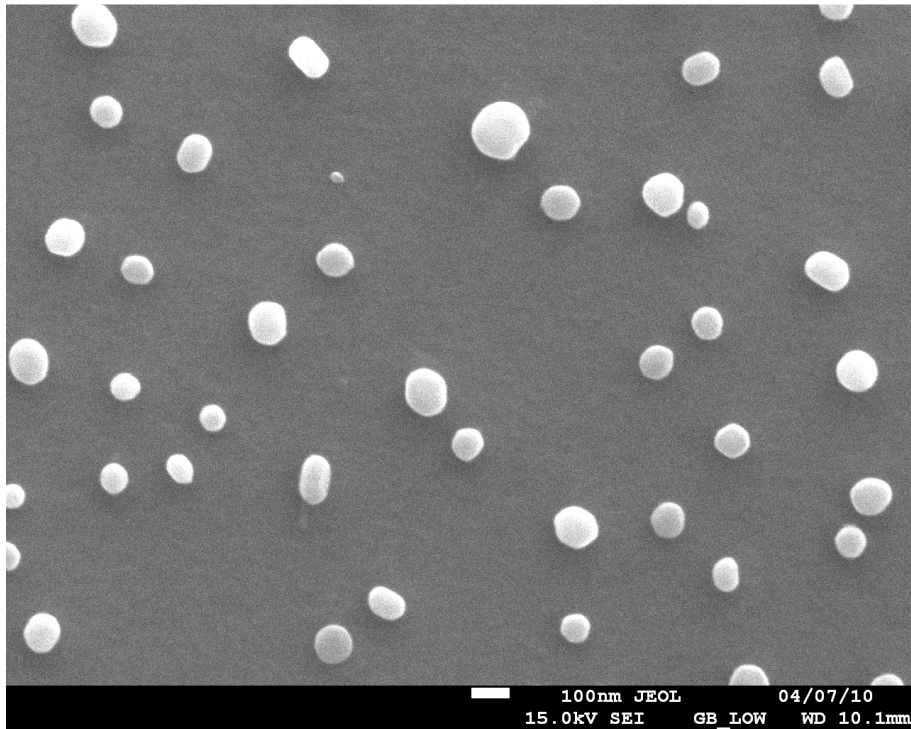


Рисунок 1. СЭМ изображение нанокластеров индия, сформированных на поверхности (001) кристалла InAs (вид сверху).

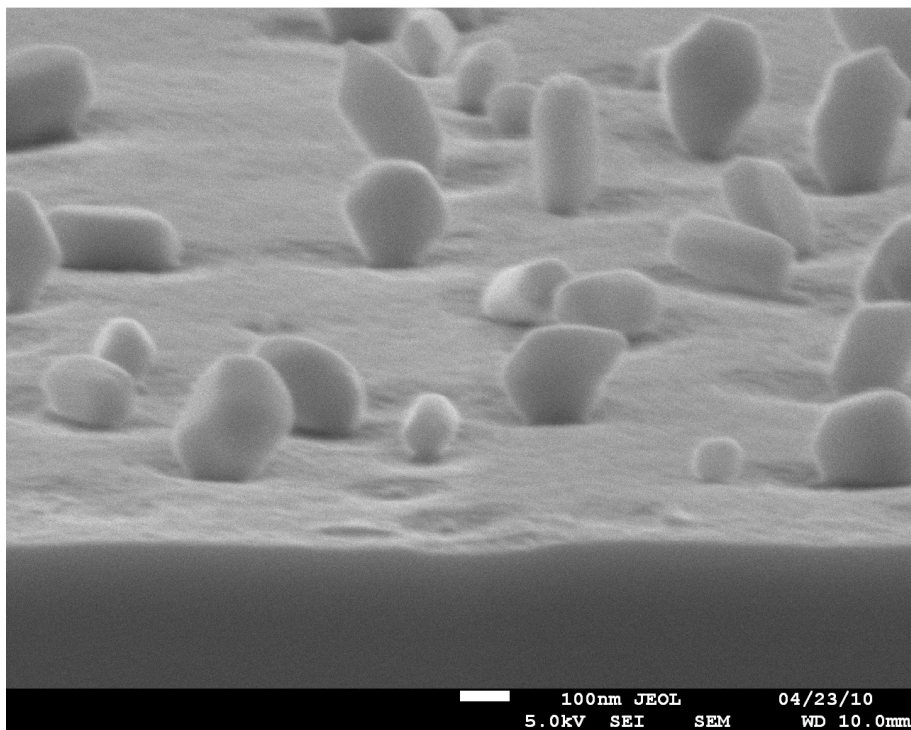


Рисунок 2. СЭМ изображение нанокластеров индия, сформированных на поверхности (001) кристалла InAs. Изображение получено при наклонном падении электронного пучка.

Как видно из **Рисунка 2**, некоторые нанокластеры индия имеют кристаллическую огранку. Ямки под нанокластерами индия образуются вследствие удаления атомов фосфора и индия, из которого в дальнейшем формируются нанокластеры. Разработанная электрохимическая методика может быть использована для формирования нанокластеров индия для фундаментальных исследований и практических применений.

Ссылки

1. U. Kreibig, M. Vollmer. Optical Properties of Metal Clusters. 1995, Springer.
2. W. Cai, V. M. Shalaev. Optical Metamaterials. 2010, Springer.
3. P. Pavaskar, I.-K. Hsu, J. Theiss, W. H. Hung, S. B. Cronin. J. Appl. Phys., 2013, 113, 034302.
4. V. L. Berkovits, V. A. Kosobukin, V. P. Ulin, A. B. Gordeeva, V. N. Petrov. JETP Lett. , 2013, 98, 614.

GRAPHENE TECHNOLOGIES IN BIOSENSING

I. Gotsiridze, T. Talebifar

Department of Biomedical Engineering
Georgian Technical University
Tbilisi, Georgia
i.gotsiridze@gtu.ge

Accepted November 30, 2016

Abstract

Graphene is one of the forms of carbon. Like diamonds and graphite, the forms (or 'allotropes') of carbon have different crystal structures, and this gives them different properties. Graphene is the basic 2D (two dimensional) form of a number of 3D allotropes, such as graphite, charcoal, fullerene and carbon nanotubes. Potential graphene applications include lightweight, thin, flexible, yet durable display screens, electric / photonics circuits, solar cells, and various medical, chemical and industrial processes enhanced or enabled by the use of new graphene materials. The detection of biologically active molecules is of critical importance from a biomedical, environmental, and security point of view. Such detection can be carried out by biosensor or by bioanalytical protocols. A chemical sensor is a device that quantitatively or semiquantitatively converts information about the presence of a chemical species to an analytically useful signal. Sensors consist of two elements: a receptor and a transducer. A receptor can be any organic or inorganic material with (preferably) a specific interaction with one analyte or group of analytes. In the case of biosensors, the recognition element is a biomolecule. The second key element of the sensing platform is the transducer, which converts chemical information into a measurable signal. In this article we represent our practical work conducted in West Pomeranian University of Technology, Szczecin, Poland on graphene-based biosensor for medical diagnosis (glucose detection) with Dmytro Kotov from National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute".

1. Introduction

In the paper we represent our practical work conducted in West Pomeranian University of Technology, Szczecin, Poland on graphene-based biosensor for medical diagnosis (glucose detection) with Dmytro Kotov from National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute" [1].

Graphene (GN), a single layer two-dimensional structure nanomaterial, exhibits exceptional physical, electrical and chemical properties that lead to many applications from electronics to biomedicine. The unique parameters of GN, notably its considerable electron mobility, thermal conductivity, high surface area and electrical conductivity, are bringing heightened attention into biomedical applications [2].

The graphene-biosensor consists of a receptor layer, which consists of a biomolecule (e.g., DNA or protein), and a transducer, which is a graphene-based material. Field-effect transistors (FET) have received a great deal of interest in the area of biosensing as they can provide full electronic detection that is fully integrated into the electronic chips produced by semiconductor companies. Therefore, it is not only academia that is fascinated by these devices, but there is a high interest (and investment) rate from industry as well. FET-based biosensors rely on biorecognition events between molecules at the gate of the FET. Upon biorecognition between the probe and target biomolecules, the electric charge distribution changes the charge carrier density at the biorecognition layer and thus, the conductivity of the channel between the source and drain. Graphene is an ideal material for the construction of FET biosensors because it is a zero-band gap semiconductor, and the band gap can be tuned by surface modification [3].

2. Experiment

In West Pomeranian University of Technology, Electrical Faculty, we work on electrodes included dispersing on nanomaterial (rGO+Pd/Pt) and glucose-sensitive enzyme, putting it on the electrode and drying. Dispersed material was either pipetted by hand or sprayed multiple times with aerograph. For dispersion in glycol, drying of electrodes was necessary. Electrodes were dried either at 150 °C for 5 min, or at normal temperature in vacuum for 2 – 4 h [4].

Sensor. The sensor is formed on a corundum ceramic base. Onto this surface two interdigitated structures of electrodes are applied. The electrodes are made of Platinum-Gold alloy in standard product CC1.WS. There is a contact at the end of the sensor connected with the active part by the silver conducting path covered by a dielectric protection layer. A bio-chemically active substance is put on the working electrode of the sensor – see **Figure 1** [5].

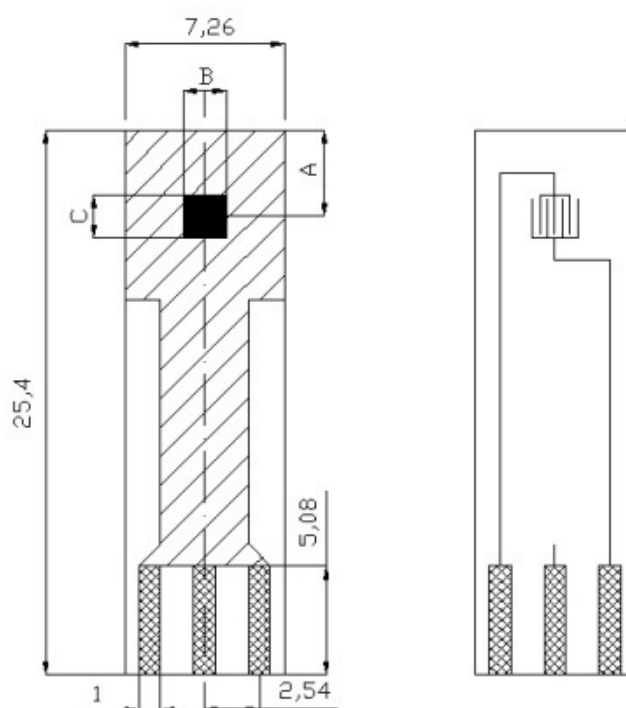


Figure 1. Structure of sensor [5].

Physical parameters	Dimensions [5]:
Weight:	0.4 g
Length:	25.40 mm
Width:	7.26 mm
Thickness:	0.63 mm

Structure of the Circuit : In **Figure 2** the diagram of our circuit is presented. Here we have a 20 MΩ load, while the resistance of sensor changes with time. We measure voltage drop between the source and drain and 20 MΩ resistor [1].

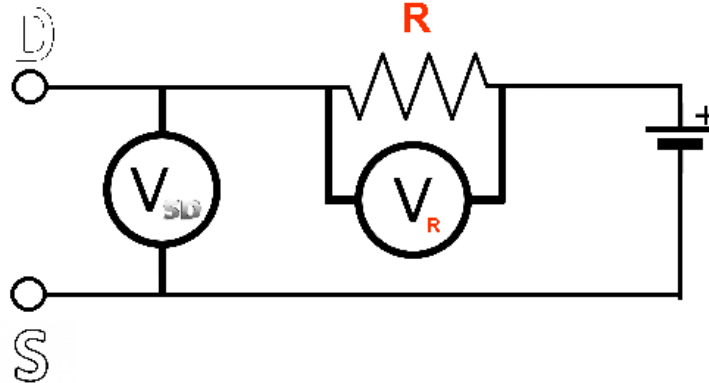


Figure 2. Diagram of circuit [1].

Measuring devices:

Multimeters: Digital bench-type true RMS multimeter model UT803 (**Figure 3**).



Figure 3. Multimeter model UT803 [6, 7].

Power supply: Model DF1723003DC (**Figure 4**).



Figure 4. Power supply model DF1723003DC [6, 7].

Test method : For measurements being carried out we dropped different concentration of glucose ion PBS on each electrode and then measured V_r and V_{s-d} . We use two methods for measuring: first applying constant V_{ad} (power supply) and then drop different concentration of

glucose ion PBS and write V_r and V_{s-d} . This is one type of measuring, while the second type consists in applying different V_{dd} and then write V_r and V_{s-d} for plotting the data because it is known that $V_r = I_{s-d} R$ and $R = 20 M\Omega$. So we can calculate I_{s-d} by this equation and then draw V_r or V_{s-d} to the I_{s-d} . We got some problem in this measurement, namely the bad connection between the sensor and the base connector, as to it was not fitted for this type of sensor. We just used our last measurement because it is more reliable than others [1].

3.Results

Here is presented our last measurement, when we tried to control the connection (Figures 5 – 7). It should be noted here that each sensor has different structure properties. And the interest is arising to that we try to measure the resistivity of our sensor and it is not stable going up and down maybe because of interactions in molecular scales in the sensors. Another problem we need to care of is that the enzyme decomposes at high temperatures [1].

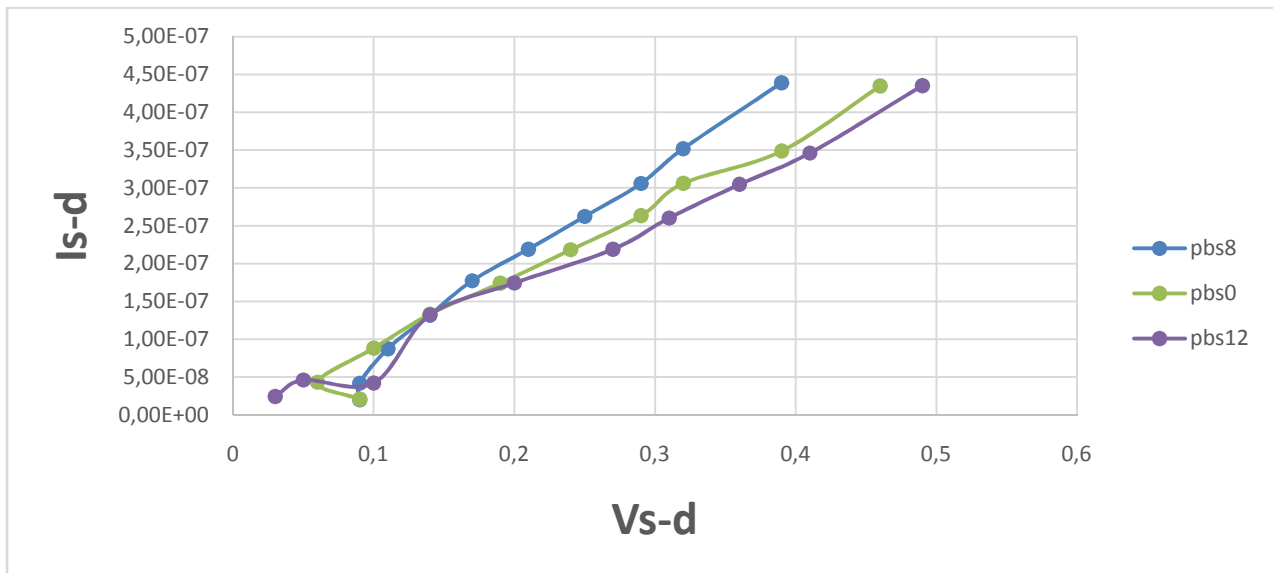


Figure 5. Results of voltammetry for I_{s-d} and V_{s-d} [1].

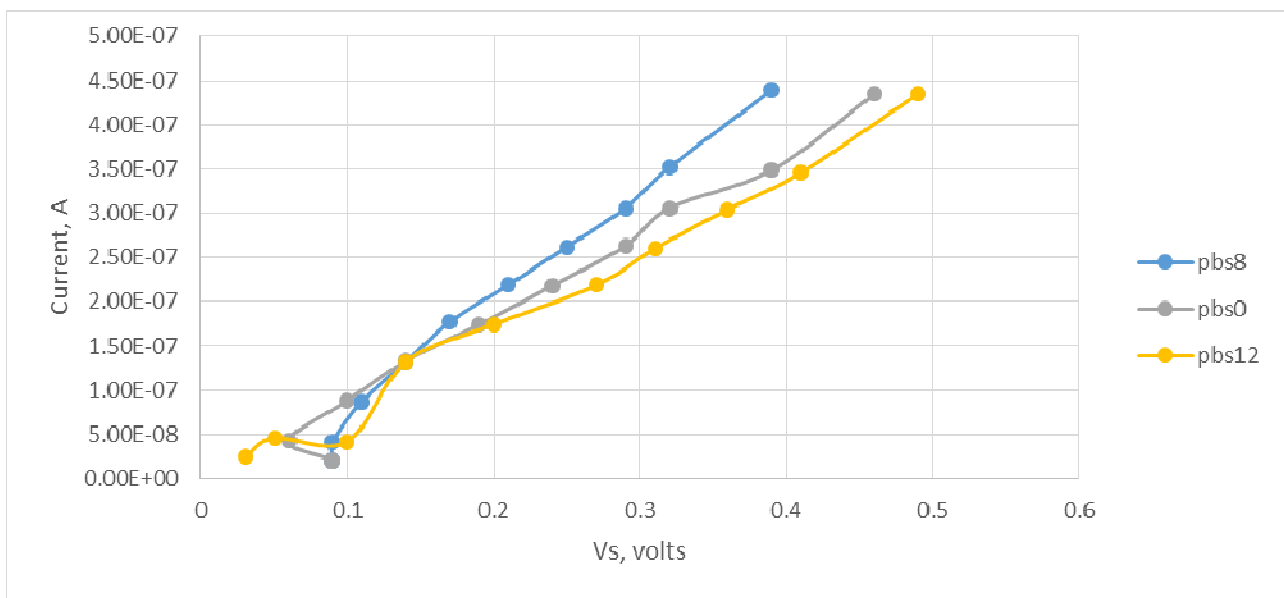


Figure 6. Results of voltammetry [1].

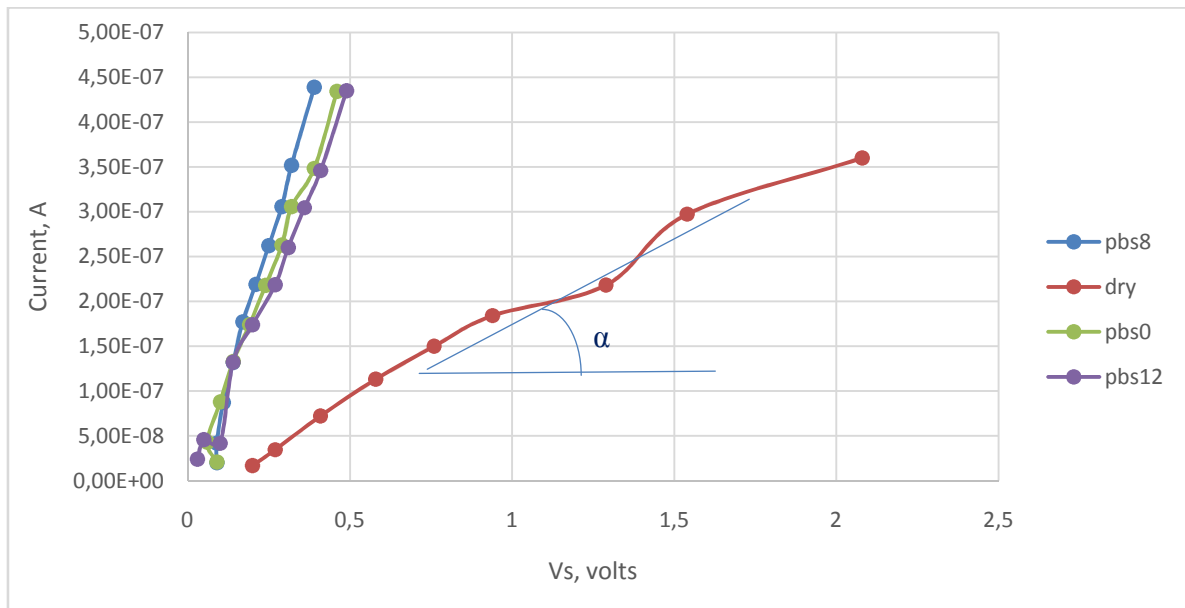


Figure 7. Results of voltammetry with including dry test in $\tan \alpha = I/V = 1/R$. So for more α we have more $\tan \alpha$ and more $1/R$ and thus we have less R and better conductivity[1].

4. Discussion and conclusion

Here are presented some notes concerning to our Lab works and some difficulties we faced during measurements [1]:

1. First problem: after adding different PBS we need to wash the sensor in order to add then another PBS drop. Thus, this washing causes removal of some ink from our sensor that leads to changes in the structure and conductivity of our sensor and makes problems for measurements. Here one of our measurements is presented showing this issue. It can be seen that the trend line of PBS 8 is more than PBS 0 and PBS 0 itself is more than PBS 12. It seems to be an illogical but it can be understood, when we notice that we start with PBS 8 and then 0 and only then comes 12. So, after each measurement due to washing the sensor loses some ink and this causes the changes in the conductivity.
2. Another problem is related to the connection, because we pull the sensor for washing and then push it back at each measurement, so we have different connection due to hands error.
3. One more problem consists in instability of the measured voltage. It is going up and down, for example: for V_r for PBS 12 and $V_{ad} = 6$ V firstly we see 5.78 and then it starts to decrease depending on time up to 5.72, while V_s starts increasing from 0.28 to 0.31. When we were measuring the resistance of the sensor, we saw that the resistance of the sensor is not stable – it goes up and then goes down. Thus, due to it we get different numbers.
4. And the last problem is in the uniqueness of the structure of each sensor for different graphene ink and, thus, we can't generalize our measurements for all sensors.

Suggested solution [1]: In order to overcome these difficulties were present some suggestions for future measurements:

1. As to the resistance of our sensor changes depending on time our traditional way of measuring the voltage is not accountable. We need some devices that can be connected

to the computer and the specific software that can collect data depending on time. For example: for $R_s = r_1$ we have $V_r = V_{r1}$ and for $R_s = r_2$ we have $V_r = V_{r2}$. So we have the function like $V_r = f(R_s(t))$ and for V_{stoo} .

2. Washing of the sensor makes problem for the graphen ink, so we need to find some way to eliminate this washing as well as the stable and fit base connector for our sensors.
3. As to each sensor has different ink and structure we need to use the statistical approach to interpretation of our results.

References

1. T. Talebifar. Carbon nanotubes (CNTs) & Graphene technologies in Biosensing. – *Submitted to the Department of Biomedical Engineering of the Faculty of Informatics and Control systems in partial fulfillment of the requirements for the Master Degree in Biomedical Engineering at the Georgian Technical University.*
2. N. Celik, W. Balachandran, N. Manivannan. Graphene-based biosensors: Methods, analysis and future perspectives. *IET Circuits, Devices & Systems*, 2015, 9, 6, 434-445.
3. M. Pumera. Graphene in biosensing. *Materials Today*, 2011, 14, 7-8, 308-315.
4. P. Makiewicz, K. Urbas, M. Biegun, D. Matias, K. Penkala, E. Mijowska, M. El Fray, J. Podolski. Improvement of repeatability of electrodes for graphene-based biosensors within the Bi-sensor project. In: *Prog. 2nd Natl. Conf. "Graphene and Other 2D Materials"*. 2016, Szczecin, # 13.
5. http://www.bvt.cz/_ftp/Senzory%20new/CC1n.pdf
6. <https://www.soselectronic.com/productdata/52/42/7/52427/ut803.jpg>
7. <http://www.cyfronika.com.pl/art172/DF170000C.pdf>

DEFECT NANOSTRUCTURE, INELASTIC PROPERTIES OF
SiO₂, RADIATION SUTURED HYDROGELS AND AUTOMATED
SYSTEM “KERN–DP” OF ANISOTROPY PROCESSING

A. P. Onanko, M. P. Kulish, O. P. Dmytrenko,
G. T. Prodayvoda, S. A. Vyzhva, Y. A. Onanko

Laboratory for Radiation Physics
T. Shevchenko Kyiv National University
Kyiv, Ukraine
onanko@univ.kiev.ua

Accepted November 19, 2016

Abstract

The results of examinations of the relaxation processes in a crystalline lattice at thermal and ultrasonic processing on the temperature spectrum of internal friction and elastic module (directional surface of inelastic–elastic body) of SiO₂, alloys are presented. The determination method of the distributing function of microcracks orientation is developed from data of the azimuthal measuring of velocities of elastic waves. The software “KERN–DP” is developed for the automated system of analysis of anisotropy parameters. The automated system of the anisotropy ultrasound measuring data treatment of velocities is built on windows principle. The structure of database is developed on language of MySQL information. Special procedures of management of physical properties data are developed.

1. Introduction

The anharmonic effects are studied on measuring of elastic characteristics descriptions of crystals, because elastic constants C_{ik} are determined through the second derived quantity from the energy of co-operation between the atoms of crystalline grate at the deformation. As the variation of these effects is small, it is necessary to choose the high-fidelity measuring methods, which will allow the reveal of these changes [1 – 5]. Annealing of structure defects SiO₂ bends out of shape the type of internal friction (IF) $Q^{-1}(T)$ temperature spectrum. At annealing admixtures, vacancies go out. IF maximums Q^{-1}_m , appearing in point defects, it is possible to look after the subject to the condition heating of specimen with speed $V = \Delta T / \Delta t > 0.1$ K / s. Influence of deformation ϵ on a phonon spectrum is described by means of Gruneisen’s constant γ . The changing of Gruneisen’s constant γ shows up in the anharmonicity phenomena. The research of anisotropy of V velocities of elastic waves presents the considerable interest together with the development of three-component 3D azimuth methods.

2. Experiment

For determination of mechanical characteristics: static elastic module E , elastic limit σ_E , effective fluidity limit σ_f , strength limit at compression σ_{st} , strength limit at compression σ_{st} by

means of the construction of diagram of strain–deformation $\sigma = \varepsilon (F / S - \Delta l / l_0)$ at to the brief monaxonic circulating compression – extension the modernized setting of ALA–TOO (IMASH–20–75) was utilized. The static elastic module E , elastic limit σ_E , effective fluidity limit σ_H , strength limit at compression σ_{st} after the value of $\text{tg } \alpha$ – the linear slope angle of loading – unloading curves were defined. Two curves of loading – unloading cycle were written down at the construction of diagram of strain – deformation $\sigma - \varepsilon$. The front panel of control of setting of ALA–TOO device (IMASH–20–75) is represented in **Figure 1**.

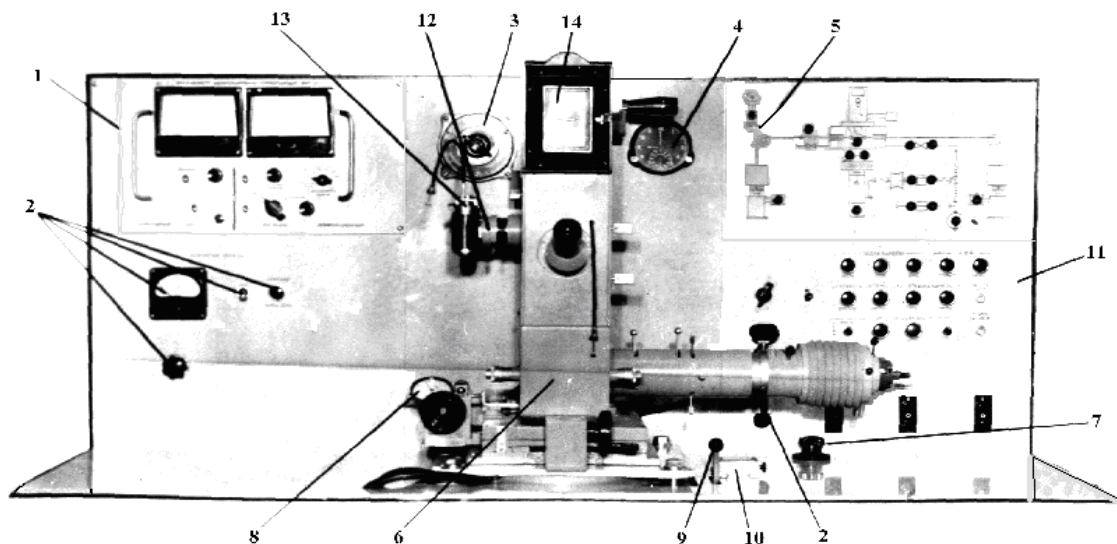


Figure 1. Front panel of control of setting of ALA–TOO device (IMASH–20–75). 1 – the vacuum-gauge, 2 – organs of management and control of the power of mercury-quartz lamp DRSH–250 of microscope module, 3 – the thermopair switch, 4 – the clock, 5 – the annunciator panel, 6 – the microscope, 7 – the nest for connecting of electrode welding thermopair, 8 – the reflection device, 9 – the moving handle of protective glass.

For measuring the elastic module $E(T)$ and internal friction (IF) $Q^{-1}(T)$ the methods of complete piezoelectric oscillator on frequency $f \approx 117$ kHz and resonance vibrations on frequency $f \approx 2$ kHz during alternative deformation $\varepsilon \approx 10^{-6}$ in vacuum $P \approx 10^{-3}$ Pa were used. The measuring error of internal friction (IF) measuring was $\Delta Q^{-1} / Q^{-1} \approx 10\%$ and the elastic module relative changing was $\Delta E / E \approx 0.1\%$ [6 – 8]. Modernizing ultrasound (US) device USMV–KSU measuring by the echo-impulse method on frequency $f \approx 1.67$ MGz and $v/f \approx 5$ MGz is represented in **Figure 2**. The measured velocity error is equal $\Delta V / V = 0.5 - 1.5\%$.

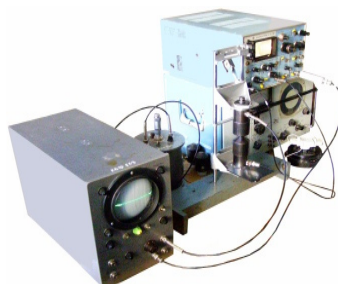


Figure 2. Modernizing ultrasound device USMV–KSU measuring by the echo-impulse method on frequency $f \approx 1.67$ MGz and $v/f \approx 5$ MGz.

The US computer device KERN-4 measuring velocities consists of measuring block and computer with operation system “Windows XP” both are represented in **Figure 3**. The program KERN-4 ensures the management of measured block basic subsystems, the reflection of receiving signal in digital oscilloscope regime being remembered, and the calculation of ultrasound velocity and indication of its size on indicators. The measuring block consists of generator, force magnifier, management-1 module, management-2 module, receiver, power module. The management block consists of the generator created pair impulses selection scheme, followed with clock rate, the standard and measuring impulses forming scheme and synchronization scheme of deflection. The frequency range $f = 0.3 - 2$ MGz [7, 8].



Figure 3. The window illustration of data treatment of elastic waves velocities measuring by the echo-impulse method on frequency $f_{\parallel} \approx 1.11$ MGz, $f_{\perp} \approx 0.43$ MGz and appearance of ultrasound computer device KERN-4.

3. Experimental results and discussion

The account of dispersion of elastic mechanical vibrations energy of SiO₂+Si plate on the structure defects results in expression for frequency of free vibrations of disk [1]

$$\omega = \sqrt{\frac{D\beta^2}{\rho h R^4} - 2\pi^2 \left(\frac{Q^{-1}}{T}\right)^2}, \quad (1)$$

where cylindrical inflexibility of the plate

$$D = \frac{Eh^3}{12(1-\mu)^2},$$

determined through the elastic module E , plate thickness h and Poisson’s coefficient μ , β is a dimensionless coefficient, the value of which depends on the number of key circumferences, ρ is the specific density of plate, R is the disk radius, Q^{-1} is the IF, and T is the disk vibrations period. The Poisson’s coefficient μ is equal to ratio of relative transversal compression to relative longitudinal lengthening and equal [2]:

$$\mu = \frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{1 - V_{\parallel}^2 / V_{\perp}^2} \right). \quad (2)$$

Debye’s temperature θ_b was determined by the formula [2]:

$$\theta_b = \frac{h}{k_B} \left(\frac{9N_A \rho}{4\pi A} \right)^{1/3} \left(\frac{1}{V_{\uparrow}^3} + \frac{2}{V_{\rightleftharpoons}^3} \right)^{1/3}, \quad (3)$$

where k_B is the Boltzmann’s constant, h is the Plank’s constant, N_A is the Avogadro’s number, A is the mean molecular mass, ρ is the density, V_{\downarrow} is the longitudinal US velocity, V_{\leftrightarrow} and is the transversal US velocity. The atomic force microscopy (AFM) microstructure of Si pores on Si (100), the microstructure of SiO₂ + TiO₂ + ZrO₂ + Au_{0.03} film with thickness $h \approx 200$ nm on Si (100) are represented in **Figures 4 and 5**.

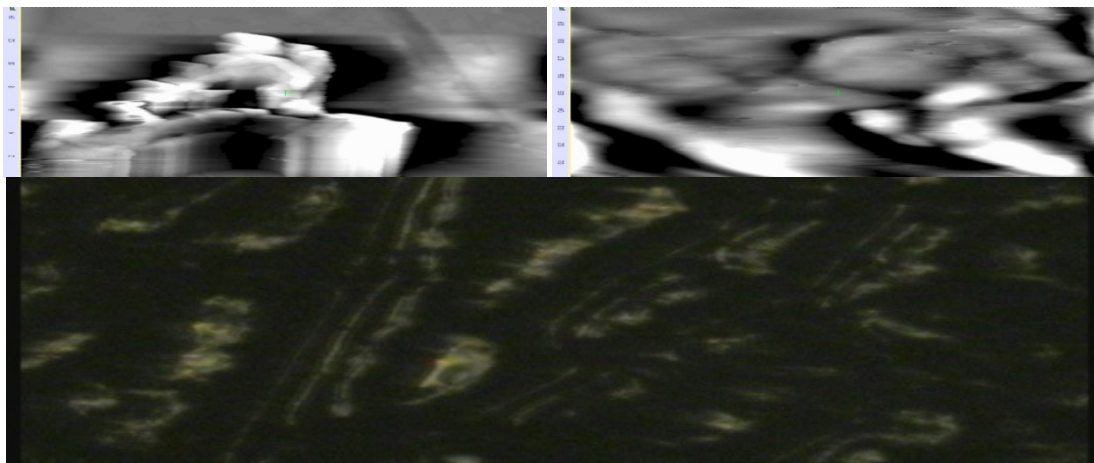


Figure 4. AFM microstructure of Si pores on Si (100) ($15 \times 15 \times 10^3$ nm; $1 \times 1 \times 10^3$ nm).



Figure 5. Microstructure of SiO₂ + TiO₂ + ZrO₂ + Au_{0.03} film with thickness $h \approx 200$ nm on Si (100).

The oscillogram of impulses with longitudinally polarization V_{\parallel} in piezoceramic CTS–19 (PbTiO₃–PbZrO₃) – titanium–zirconium–lead is represented in **Figure 6**.

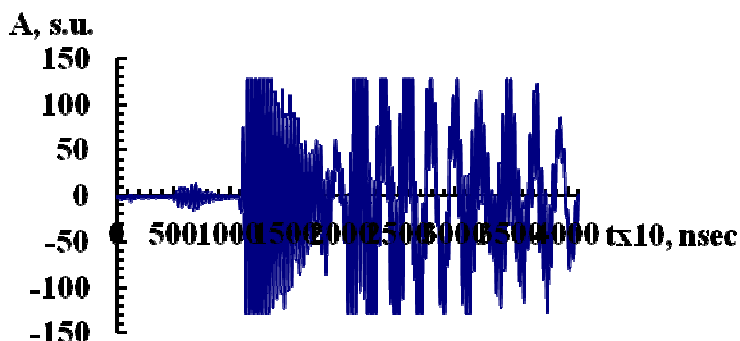


Figure 6. Oscilloscopegramma of impulses with longitudinal polarization V_{\parallel} in piezoceramic CTS–19.

The quasilongitudinal US velocity was determined from the oscilloscopegramma in **Figure 6** $V_{\parallel}=4127$ m / s, elastic module

$$E = \rho V_{\uparrow}^2 = \rho V_{\perp}^2 \left(3 + \frac{1}{1 - V_{\parallel}^2 / V_{\perp}^2} \right) = 126.9 \text{ GPa.}$$

The oscillogramma of impulses with transversal “rapid” V_{L1} polarization, which are reflected in piezoelectric CTS–19, is represented in **Figure 7**.

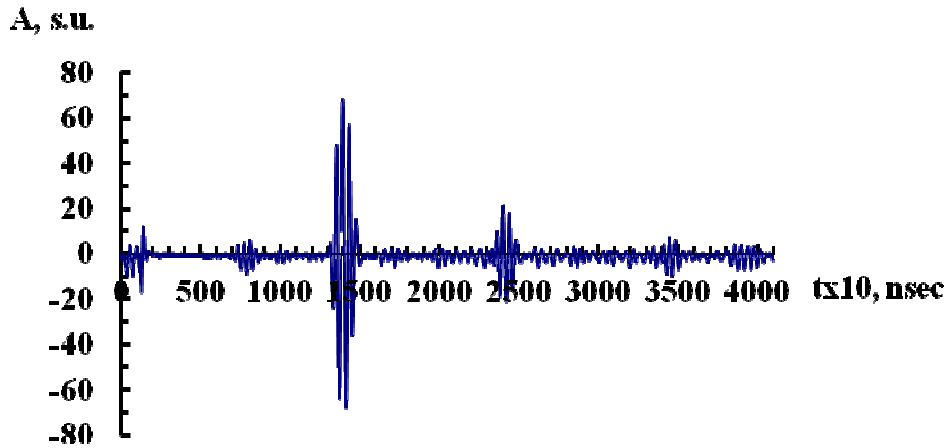


Figure 7. Oscilloscopegramma of impulses with transversal “rapid” V_{L1} polarization, which are reflected in piezoelectric CTS–19.

The oscilloscopegramma of impulses with “slowly” transversal polarization V_{L2} in piezoceramic CTS–19 is represented in **Figure 8**.

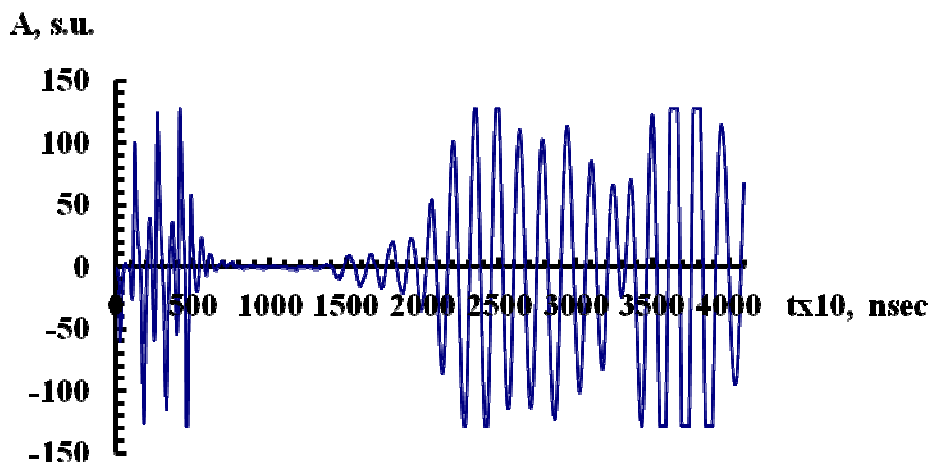


Figure 8. Oscilloscopegramma of impulses with “slowly” transversal polarization V_{L2} in piezoceramic CTS–19.

4. Discussion

The quasitransversal “rapid” US velocity was determined from the oscilloscopegramma in **Figure 7** $V_{L1} = 1745 \text{ m / s}$, the “slowly” quasitransversal velocity was determined from the oscilloscopegramma in **Figure 8** $V_{L2} = 1623 \text{ m / s}$, shear module $G = \rho V_{\Leftrightarrow}^2 = 22.69 \text{ GPa}$, after this the Poisson’s coefficient $\mu = 0.3911$, Debye’s temperature $\theta = 111.9 \text{ K}$ of piezoceramic CTS–19 were determined.

These parameters for different materials are shown in **Tables 1** and **2**.

Table 1. The Poisson’s coefficient μ of materials.

Material	V_{\parallel} , m/s	V_{\perp} , m/s	μ
Ti (VT1-0)	6210	3201	0.3191
Al	6260	3080	0.3403
D16	6471	3064	0.3555
Fe	6070	3230	0.3025
Fe ₄₅	5899	3275	0.2772
Cu	4730	2298	0.3455
Pb	2160	700	0.4413
Cu _{0.7} Zn _{0.3}	4430	2120	0.3515
SiO ₂	5600	3500	0.1795
SiO _{2[100]}	5122	2740	0.2996
PiezoceramicCTS-19	4127	1745	0.3911
Teflon-4	1365	617	0.3716
Teflon-3M	1815	893	0.3403

Table 2. Debye’s temperature θ_D of materials.

Material	V_{\parallel} , m/s	V_{\perp} , m/s	ρ , kg/m ³	A , kg/mol	θ_D , K
Ti(VT1-0)	6210	3201	4420	0.0479	407.2
Al	6260	3080	2700	0.02698154	403.6
D16	6290	3024	2700	0.02698154	396.8
Fe	6070	3230	7800	0.055847	470.7
Fe ₄₅	5899	3275	7800	0.055847	475.8
Cu	4730	2298	8930	0.063546	337.5
Pb	2160	700	11400	0.2072	76.2
Cu _{0.7} Zn _{0.3}	4430	2120	8100	0.064102	300.8
SiO ₂	5600	3500	2650	0.0600843	462.7
SiO _{2[100]}	5122	2740	2510	0.0600843	267.0
Piezoceramic CTS-19	4127	1745	7450	0.649498	111.9
Teflon-4	1365	617	2190	0.012011	99.2
Teflon-3M	1815	893	2190	0.012011	143.0

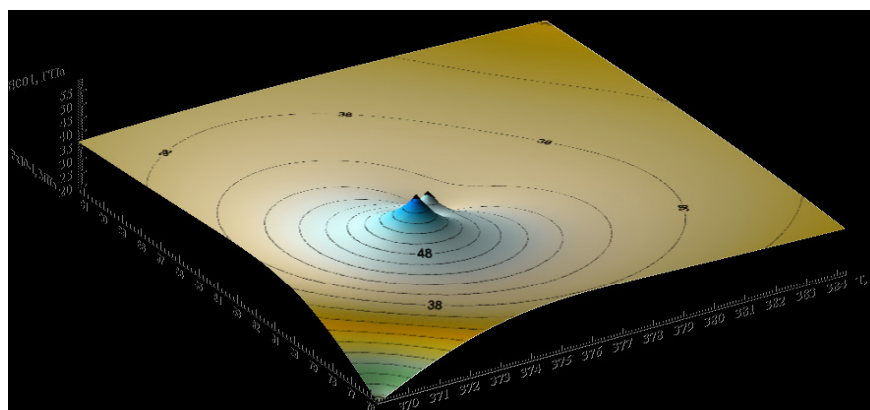


Figure 9. Temperature–pressure dependence (directional surface of elastic body) of elastic module E_{001} SiO₂.

Temperature–pressure dependence (directional surface of elastic body) of elastic module $E_{001}\text{SiO}_2$ is represented in **Figure 9**.

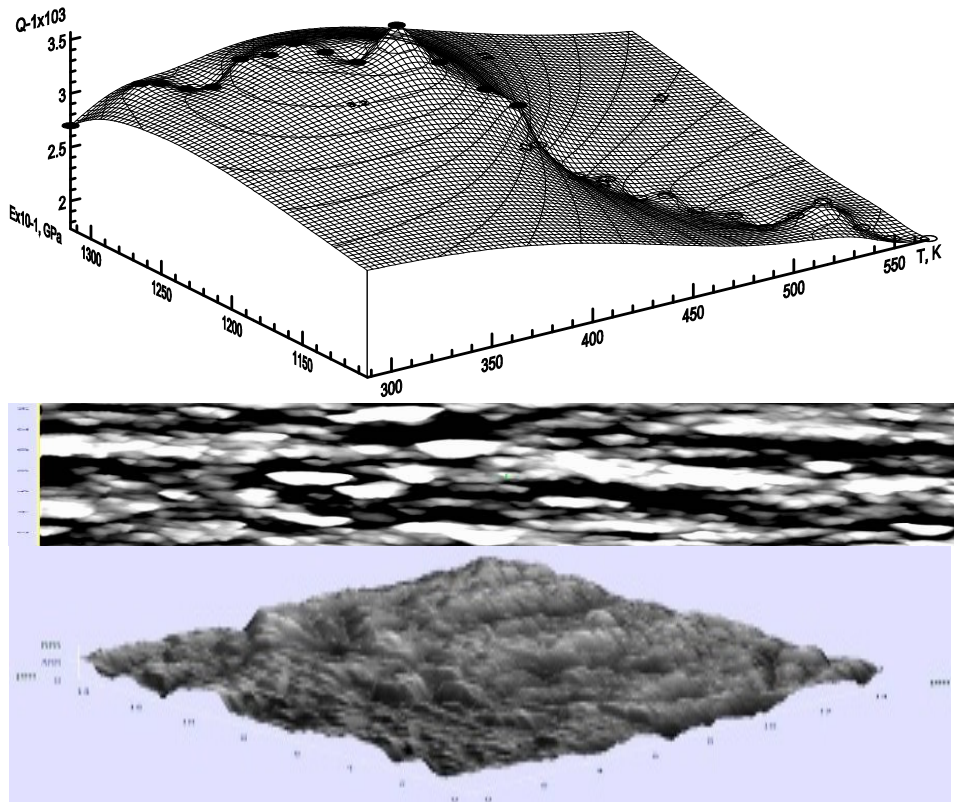


Figure 10. Temperature dependence of internal friction $Q^1(T)$ and elastic module $E(T)$ (directional surface of inelastic-elastic body) and 2D, 3D AFM microstructure of Ti(VT3) alloy after mechanical and thermal treatment.

Temperature dependence of internal friction $Q^1(T)$ and elastic module $E(T)$ (directional of inelastic-elastic body) and 2D, 3DAFM microstructure of Ti(VT3) alloy after mechanical and thermal treatment is represented in **Figure 10**.

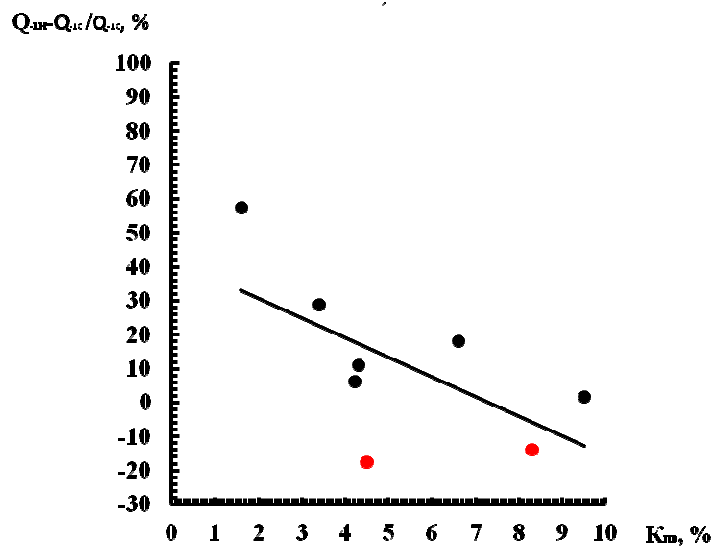


Figure 11. Correlated dependence of SiO_2 defect of internal friction $\Delta Q^1/Q^1$ from the open porosity coefficient K_{po} : 1 – before, 2 – after saturation.

The quasilongitudinal US velocity $V_{\parallel[100]} = 5270$ m/s was determined from the oscillogram; elastic module $E_{001} = \rho V_{\parallel[100]}^2 = 75.26$ GPa, the US “fast” quasitransversal velocity was determined $V_{\perp 1} = 2740$ m/s, shear module $G_{100} = \rho V_{\perp 1}^2 = 18.84$ GPa, after this Poisson’s coefficient $\mu = 0.2996$, Debye’s temperature $\theta_D = 267.0$ K of SiO_{2[100]} were determined. The correlated dependence of SiO₂ defect of internal friction $\Delta Q^{-1}/Q^{-1}$ from the open porosity coefficient K_{PO} are represented in **Figure 11**.

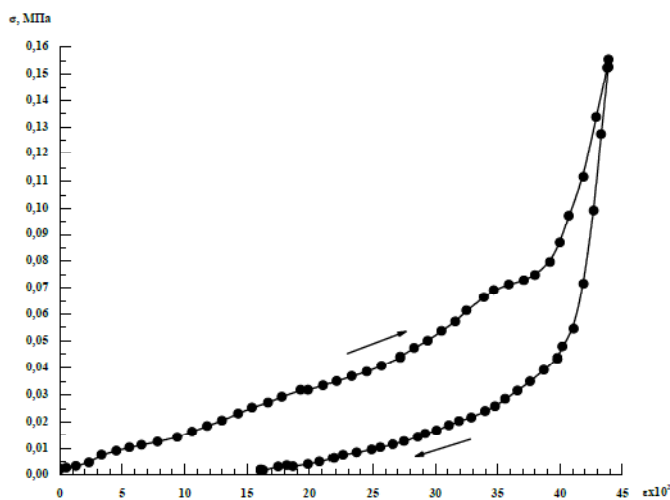


Figure 12. Diagram of strain–deformation $\sigma - \epsilon$ of radiation sutured hydrogel + 10 % (C₂H₄O)_n(1B).

The static elastic module $E \approx 147.3$ KPa at compression, $E \approx 105.3$ KPa at extension; elastic limit $\sigma_E \approx 38 \pm 5$ KPa, effective fluidity limit $\sigma_H \approx 82 \pm 5$ KPa; strength limit at compression $\sigma_{st} \approx 145 \pm 5$ KPa for the radiation sewn together hydrogel + 10 % polyvinyl spirit (C₂H₄O)_n (1B) in **Figure 12**.

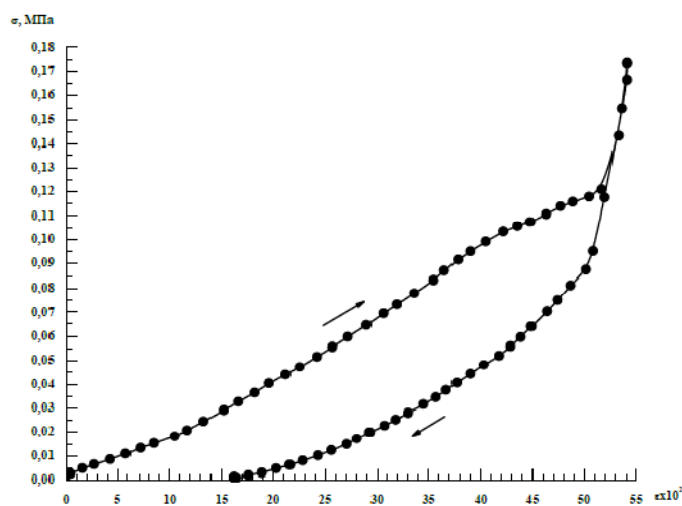


Figure 13. Diagram of strain–deformation $\sigma - \epsilon$ of radiation sutured hydrogel + 5 % (C₂H₄O)_n(4B).

The static elastic module $E \approx 231.7$ KPa at compression, $E \approx 272.3$ KPa at extension; elastic limit $\sigma_E \approx 73 \pm 5$ KPa, effective fluidity limit $\sigma_H \approx 108 \pm 5$ KPa; strength limit at compression $\sigma_{st} \approx 135 \pm 5$ KPa for radiation sutured hydrogel + 5 % polyvinyl spirit (C₂H₄O)_n(4B) in **Figure 13**.

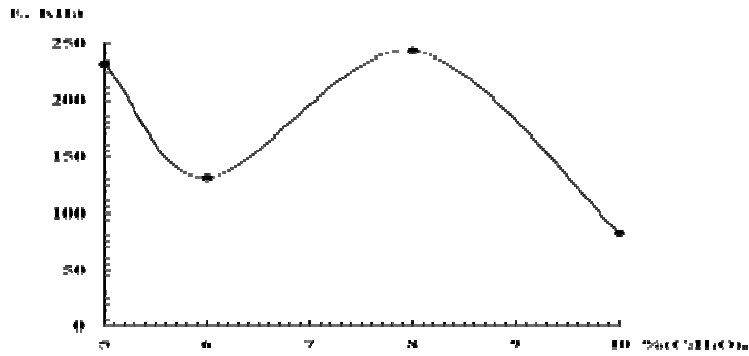


Figure 14. Concentration dependence of static elastic module E radiation sutured hydrogel + % $(C_2H_4O)_n$.

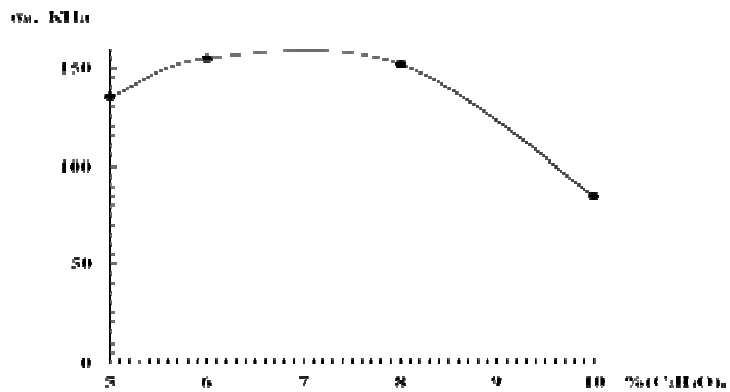


Figure 15. Concentration dependence of strength limit at compression σ_{st} radiation sutured hydrogel + % $(C_2H_4O)_n$.

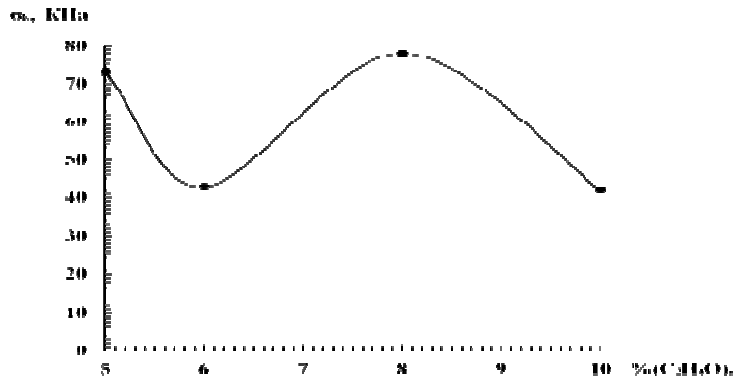


Figure 16. Concentration dependence of elastic limit σ_E radiation sutured hydrogel + % $(C_2H_4O)_n$.

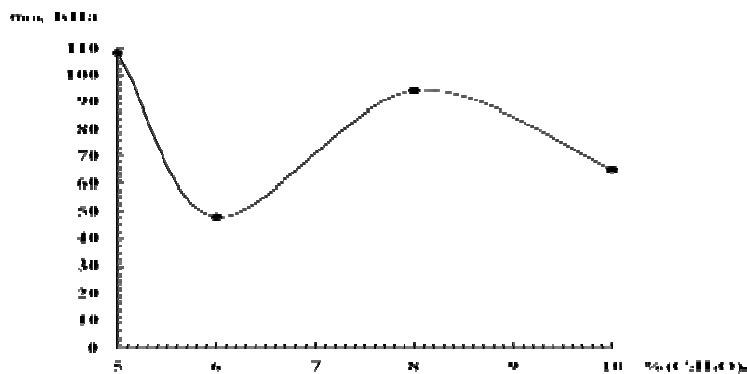


Figure 17. Concentration dependence of effective fluidity limit σ_H radiation sutured hydrogel + % $(C_2H_4O)_n$.

Concentration dependence of static elastic module E , strength limit at compression σ_{st} , elastic limit σ_E , effective fluidity limit σ_H radiation sutured hydrogel + % (C₂H₄O)_n are represented in **Figures 14 – 17** in consequence of the formation of the nanoclusters of the polyvinyl spirit molecules.

5. Conclusions

1. The correlation between elastic module E , pressure P and temperature T may be presented as the surface (“directional surface of elasticity body”) before and after saturation, which gives additional information about dynamics of structural defects in SiO₂, alloys; about influence of the saturation of solution.
2. The measurement of internal friction background Q^{-1} after different heat, mechanical, radiation treatments applies the information about the changing of the thermoelastic strains fields σ_i in SiO₂, CaO.
3. The growth of heights IF maximums Q_M^{-1} testifies the growth of the concentration of structural defects, and the broadening of IF maximums ΔQ_M^{-1} here represents the relaxation process of structural defects of new types in SiO₂, CaO.
4. The optimum concentration $C = 5$ % of polyvinyl spirit (C₂H₄O)_n radiation sutured hydrogel with the maximal absolute values of the static module E at compression, at extension; elastic limit σ_E ; effective fluidity limit σ_H ; strength limit at compression σ_{st} in consequence of the formation of the nanoclusters of the polyvinyl spirit molecules.

References

1. A. Novik, B. Berri. Relaxation Phenomena in Crystals. 1975, Moscow, Atomizdat, 472 pp.
2. S. P. Nikanorov, B. K. Kardashev. Elasticity and Dislocation Inelasticity of Crystals. 1985, Moscow, Nauka, 253 pp.
3. M. S. Blanter, I. S. Golovin, H. Neuhauser, H.-R. Sinnig. Internal Friction in Metallic materials. A Handbook Series: Springer Series in Materials Science, 90. 2007, Springer, 520 pp.
4. G. Darsavelidze, G. Tsagareishvili, M. Antadze, O. Tsagareishvili, A. Khvedelidze, F. Tavadze. Real structure and internal friction of boron doped with zirconium. In: Proc. Mater. Sci. Res. Soc. Symp., 1987, 97, 139-144.
5. G. Darsavelidze, D. Gabunia, O. Tsagareishvili, Z. Zoidze, M. Antadze, J. Tsikaridze, E. Kutelia. Physical-mechanical properties of Zr(Re)-doped β -rhombohedral boron. J. Solid State Chem., 2004, 177, 605-608.
6. Y. A. Onanko, G. T. Prodayvoda, S. A. Vyzhva, A. P. Onanko, N. P. Kulish. Automated system of treatment of ultrasound longitudinal and transversal velocities measuring. J. Metalphysics and New Technology, 2011, 33, 529-533.
7. S. A. Vyzhva, G. T. Prodayvoda, Y. A. Onanko. Seismic acoustic diagnostics of destruction processes in geological environment. Geoinformatics, 2011, 1, 42-47.
8. Y. A. Onanko. Automated system of analysis of anisotropy measuring data. Geoinformatics, 2013, 2, 55-60.

PERFORMANCE OF A SURFACE PLASMON RESONANCE-BASED ELECTRO-OPTIC LIGHT MODULATOR

F. Z. Benkabou¹, M. Chikhi¹, H. Hamam^{2,3}

¹ University of Sidi Bel Abbes
Sidi-Bel-Abbes, Algeria
fzbenkabou@gmail.com

² University of Moncton
Moncton, NB, Canada

³ Canadian Institute of Technology
Tirana, Albania
habib.hamam@umoncton.ca

Accepted January 26, 2017

Abstract

An electro-optic light modulator, based on planar surface plasmon resonance, is investigated. We studied a new six layers-based planar coupler structure and compared it to the conventional structure. The six layers are: prism, metal, electro-optic modulator, metal, graphene, and bending layer. The electro-optic modulator is implemented by using nonlinear optical polymer material. The optical parameters, namely the thickness, dielectric constant, and nonlinearity coefficient of modulator, are investigated for an incident light wave with a 632.8 nm wavelength. Hence, in order to increase the quality factor and detection accuracy of the proposed structure, a graphene layer is added on the top of the metal surface. Optical properties and sensitivity of the electro-optic light modulator are investigated and discussed.

1. Introduction

Surface plasmon polariton (SPP) waves are surface electromagnetic excitations at a metal–dielectric interface [1 – 4]; due to their high sensitivity to minute changes in the dielectric properties of the constituting materials they attract increasing attention as future highly integrated photonic devices. SPP waves propagate along the interface between a metal and a dielectric (due to the difference of the dispersion relation for SPPs and of the light), it is only possible to couple light into an SPP wave on a smooth surface by using a matching device, such as a grating, or a prism placed at the interface.

Many novel device applications were recently developed based on surface plasmon resonance (SPR). The list includes: sensors and biosensors [5 – 10], surface plasmon microscopy (SPM) [10 – 17] and spatial light modulators (SLMs) [18 – 23]. In these devices the optical-active material was either a LC [21] or an electro-optic polymer [23].

The principle behind the modulator is based on electrically varying refractive index of the EO polymer and, hence, controlling the efficiency of coupling the incident TM light beam onto the surface plasmons. This type of device has been theoretically described first [24] and later experimentally demonstrated with different advancements [25 – 27].

Recently, it has been proven that the EO(electro-optic) thin film light modulator based on surface plasmon resonance (SPR) possesses superior properties such as large bandwidth and being suitable for large aperture application [28 – 31]. In addition, it also possesses some unusual characteristics, namely higher efficiency, compact structure, and an inferior construction cost.

Therefore, the EO thin film light modulator is becoming a promising solution for the development of light modulator devices. It has been demonstrated that a surface plasmon excited by waveguide structures travels over a longer distance than that of a surface plasmon excited by the traditional attenuated total reflection (ATR) method [32].

In this paper, a coupled plasmon waveguide resonance structure has been analyzed theoretically with an EO polymer modulator as waveguide material, and by electrically varying the degree of the coupling of the incident light beam to a waveguide-coupled surface plasmon (WCSPR). With an additional graphene sheet, placed on the top surface of (WCSPR), we enhance the efficiency of the waveguide EO polymer modulator. The graphene sheet has been recently used as the bio-molecular recognition element (BRE) in SPR sensors. The device is shown to have a greater degree of modulation with less applied voltage required due to its much narrower spectrum dip in comparison to other types of light modulators.

2. Theoretical models

The schematic diagram of the proposed electro-optic modulator is shown in **Figure 1**. The WCSPR structure has two thin metal layers of silver of 30 and 25 nm thickness, respectively, and a waveguide layer (electro-optic modulator, 1000 nm) placed between them. The entire structure is deposited on the glass prism with high refractive index ($n_0 = 1.964$), with the air ($n = 1.0$) being an external environment. The reflectivity of the structure for p -polarized light can be calculated through theoretical analysis of the plane-wave radiation interacting with N stratified layers.

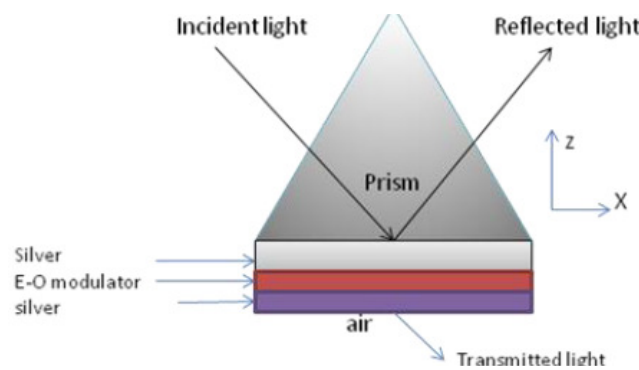


Figure 1. Schematic diagram of the electrooptic modulator based on a conventional SPR.

In this section we report briefly the calculations of the complex reflection and transmission coefficients R and T in terms of the matrix elements M_{ij} ($i, j=1, 2$) of the total matrix M_{Tot} of the entire system for p -polarized light (we use the notation of Abdulhalim et al.). **Figure 1** shows the structure of an SPR sensor based EO modulator layer.

The constants characterizing optical properties of each layer are: the dielectric constant $\epsilon_k = n_k^2$, where n_k is the refractive index, magnetic permeability μ_k and thickness d_k . All the layers are stacked along the z -direction.

$$M_{Tot} = \prod_{k=2}^{N-1} M_k, \quad (1)$$

where M_k is the well known Ables matrix [25]; H_{yk}^0 and E_{xk}^0 are amplitudes of the magnetic and the electric field at the entrance of each layer- j are connected to the corresponding amplitudes $H_{yk}(z)$ and $E_{xk}(z)$ inside the layer- k ($z_k < z < z_{k+1}$) through Abeles matrices:

$$\begin{bmatrix} H_{yk}^0 \\ -E_{xk}^0 \end{bmatrix} = M_j \begin{bmatrix} H_{yk}(z) \\ -E_{xk}(z) \end{bmatrix}, \tag{2}$$

where

$$M_k = \begin{pmatrix} \cos\beta_k & \sin\beta_k/q_k \\ -q_k \sin\beta_k & \cos\beta_k \end{pmatrix}, \tag{3}$$

$$q_k = (\epsilon_k - n_0^2 \sin^2\theta)^{1/2}, \tag{4}$$

$$\beta_k = d_k(2\pi/\lambda)(\epsilon_k - n_0^2 \sin^2\theta)^{1/2}, \tag{5}$$

n_0 is the refractive index of the prism, θ is the angle of incidence of light with the normal to the interface. The complex reflection and transmission coefficients r_p and t_p for p -polarized light are given by

$$r_p = \frac{H_y^{rsf}}{H_y^{inc}} = \frac{(M_{11} + M_{12} \cdot q_N) \cdot q_0 - (M_{21} + M_{22} \cdot q_N)}{(M_{11} + M_{12} \cdot q_N) \cdot q_0 + (M_{21} + M_{22} \cdot q_N)}, \tag{6}$$

and

$$t_p = \frac{H_{yN}^0}{H_y^{inc}} = \frac{2q_0}{(M_{11} + M_{12} \cdot q_N) \cdot q_0 + (M_{21} + M_{22} \cdot q_N)}, \tag{7}$$

where H_y^{inc} and H_y^{rsf} are the amplitudes of incident and reflected magnetic fields and H_{yN}^0 is the amplitude of transmitted magnetic field and simultaneously the amplitude at the last interface. The reflectivity of $N-1$ layer model for p -polarized light is:

$$R = |r_p|^2. \tag{8}$$

The field enhancement is given by the ratio of the field intensity at the last interface at the analytic side, given by H_{yN}^0 divided by H_y^{inc} the incoming field intensity in the prism medium, for p -polarization light [30]:

$$T = \frac{|H_{yN}^0|^2}{|H_y^{inc}|^2} = |t_p|^2. \tag{9}$$

The angle corresponding to minimum reflectivity (R_{min}), called resonance angle (θ_{res}), is determined from the plot of reflectivity as a function of incident angle θ . The resonance angle changes with the change in the refractive index of the sensing medium. The larger is the change the better is the performance of the SPR sensor. The angular sensitivity is defined as the change in resonance angle $\Delta\theta_{res}$ corresponding with the change in refractive index Δn :

$$S_\theta = \left(\frac{\Delta\theta_{res}}{\Delta n} \right). \tag{10}$$

3. Results and discussion

In the present study, simulations have been carried out by using the parameters from Ref. [40] for the wavelength $\lambda = 653.2$ nm of the light source: a prism material with refractive index $n_0 = 1.964$, a thin silver film with refractive index and thickness of $n_{Ag} = 0.2231 + 3.2939i$, and $d = 30$ nm.

Figure 2 shows the reflectivity curves obtained by numerical simulations for a conventional SPR for 15, 30, and 40 nm silver metal films. Each curve showed a well-defined sharp corner at the critical angle ($\theta_{cri} = 30.66^\circ$) describing the total internal reflectivity (TIR).

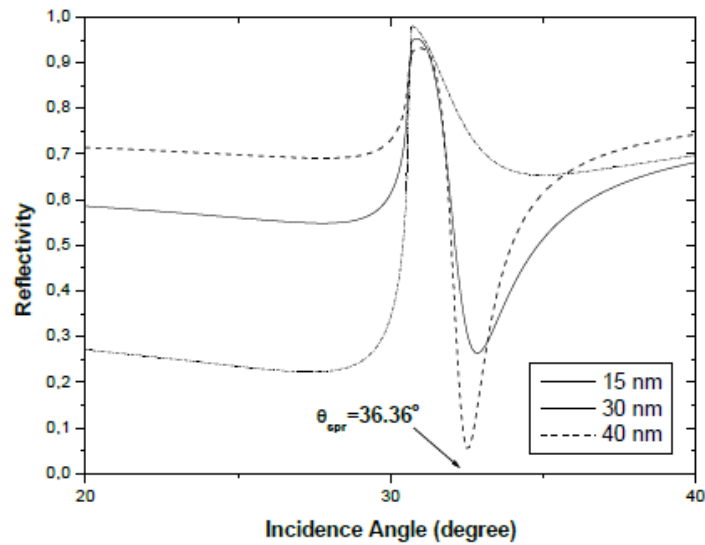


Figure 2.SPR reflectivity curve of different silver thicknesses as incidence angle variation.

The value of θ_{cri} for each curve is defined by the corresponding values of the prism index and analyte index. Beyond this angle total reflectance was expected. At some critical angle called the resonance angle, the reflectance falls to zero at an angle of $\theta_{\text{spr}} = 32.92^\circ$, with a registered silver film with the thickness of $d = 30 \text{ nm}$.

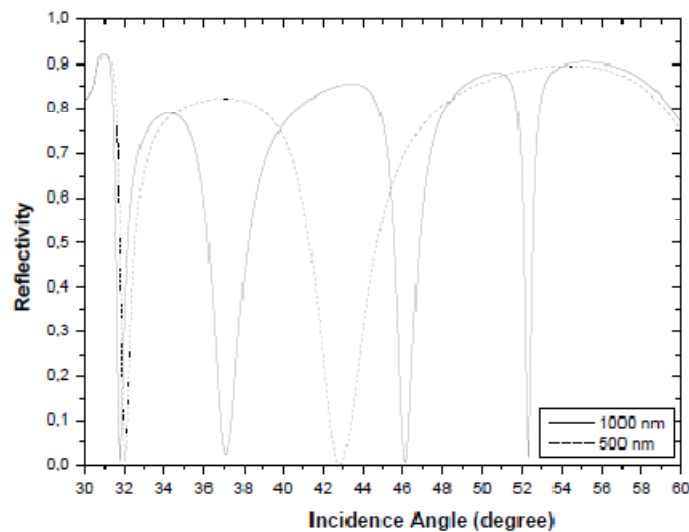


Figure 3.Resonance angular positions for four-layered system: pr / Ag / EO waveguide layer / air, for different EO modulator film thicknesses.

Once the conventional SPR structure is optimized, simulation is carried with an additional EO modulator layer as waveguide film. The inclusion of the additional waveguide layer induces the waveguide resonance mode. **Figure 3** depicts the simulated resonance curves for the EO waveguide layer ($n = 1.6$) in a SPR structure with different film thicknesses of 500 nm and 1000 nm. It is evident from these two curves that, when we increase the thickness of the EO waveguide layer, the number of resonance dips also increases and presents repetitive characteristics; the structure with an EO waveguide thickness of 1000 nm provides the highest coupling efficiency.

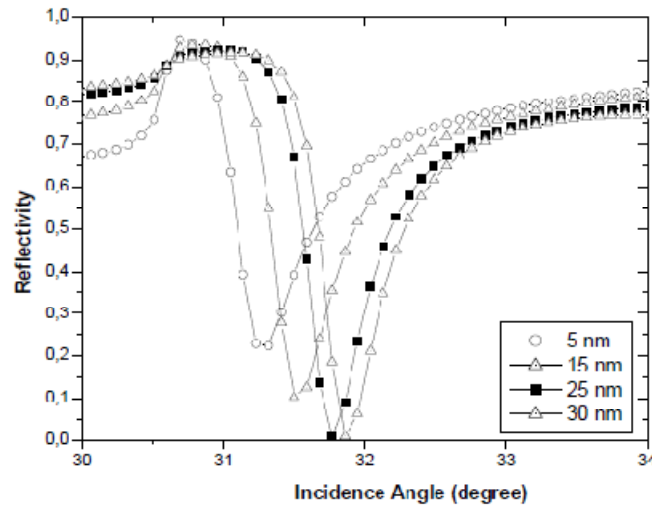


Figure 4. Reflectivity curves for five-layered system: pr / Ag / EO waveguide layer / Ag / air, for different thicknesses of silver electrode, with 1000 nm-thick EO modulator layer.

Next, we study the effects of a change in the thickness of the silver film electrode. **Figure 4** shows the results of different silver thicknesses from 5 to 35 nm for the case of a 1000 nm thick EO modulator layer. The results show that the silver thickness of 25 nm provides the highest coupling efficiency.

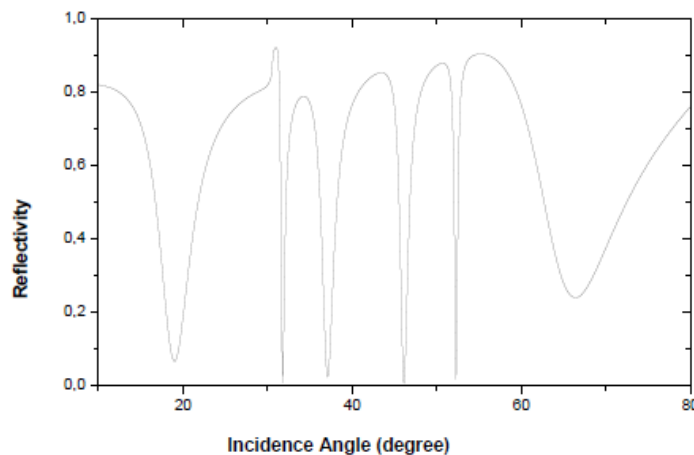


Figure 5. Reflectivity curves for five-layered system: pr / Ag / EO waveguide layer / Ag / air, for silver electrode $d = 25$ nm and 1000 nm-thick EO modulator layer.

Figure 5 shows the results for an EO modulation film with 1000 nm thickness and thin 25 nm silver layer. This reflectivity dip is observed as SPR, WCR, and WCSRP modes. Besides the usual SPR dip located at an incident angle of 66.47° , a dip with a much steeper slope is evident at an angle of 31.78° . This dip is associated with the WCSRP Resonance mode. The four remaining dips are all WCR mode resonances located at an incident angle of 18.90° , 37.18° , 46.11° , and 52.38° ; while their positions coincide with the position matched with the waveguide mode.

Based on the results explained in the previous section (**Figure 3**), we can conclude from **Figure 5** that the reflectivity dip in the WCSRP mode is much narrower than the disassociated with the traditional SPR or WCR spectrums. Consequently, the optimal working angle of the modulator is specified to be close to the resonance angle of the WCSRP mode, rather than to the angle of either the SPR or WCR modes.

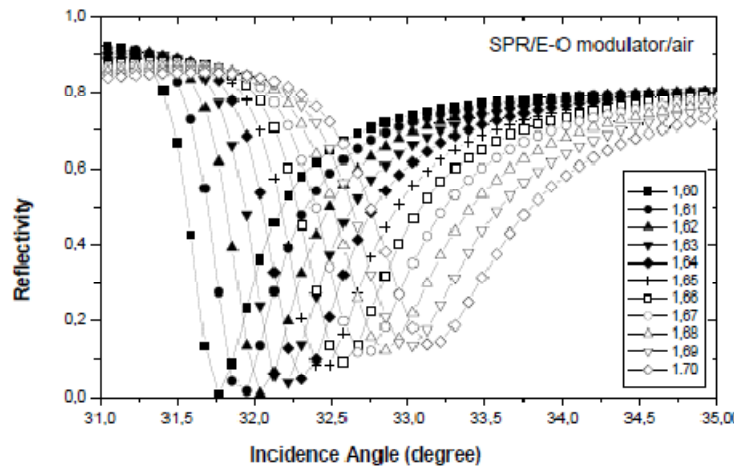


Figure 6. Reflectivity curves for five-layered system: pr / Ag / EO modulator / Ag / air, for a different EO modulator refractive index. The thickness of EO modulator layer and the silver film are fixed to 1000 and 25 nm.

In our work, the working point of the EO light modulator is then specified as an incident angle of WCSPR mode at 31.66° . **Figure 6** displays the reflected light from the EO waveguide coupled SPR structure, with an EO modulator refractive indexes variation from 1.6 to 1.7. Changing the refractive index of the EO film, the wave vector of SPW will change and the resonance condition is then satisfied in a new resonance angle; and, the light being reflected off the silver film can be electrically modulated in intensity.

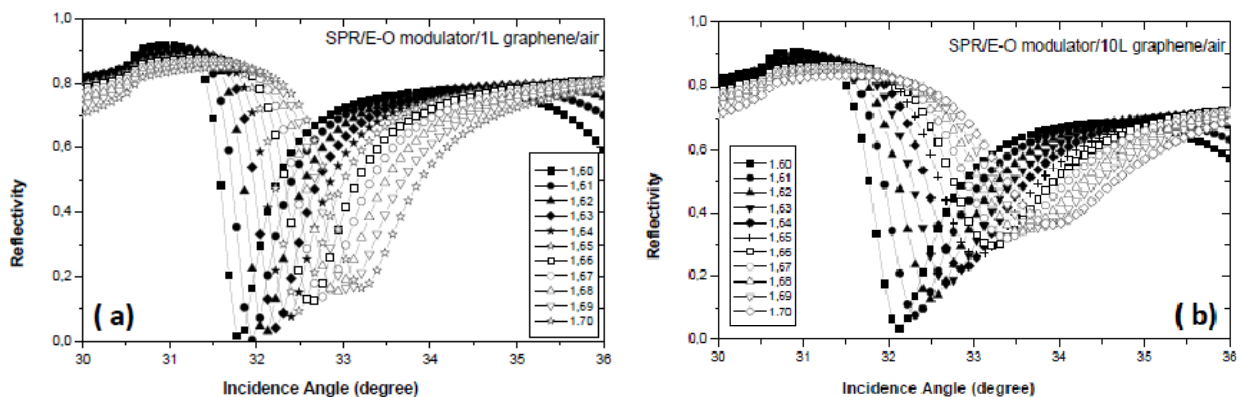


Figure 7. Reflectivity curves for six-layered system: pr / Ag / EO modulator / Ag / graphene / air, for a different EO modulator refractive index, for one (a) and ten (a) graphene layers.

In order to enhance the modulation efficiency of EO light modulators, the present study proposes an additional thin film graphene layer on the top surface of silver cathode. **Figure 5** represents the reflectivity curves for the six-layered system: pr / Ag / EO waveguide layer / Ag / air, for a different EO modulator refractive index, and for the system: pr / Ag / EO waveguide layer / Ag / graphene / air, different graphene sheets. A clear shift in the resonance angles is observed for both structures given in **Figure 7**. The maximum shift was found for the high EO modulator refractive index.

With different graphene layers on the top surface of the silver layer, numerical simulations have been made and compared to the SPR modulator system without graphene sheet.

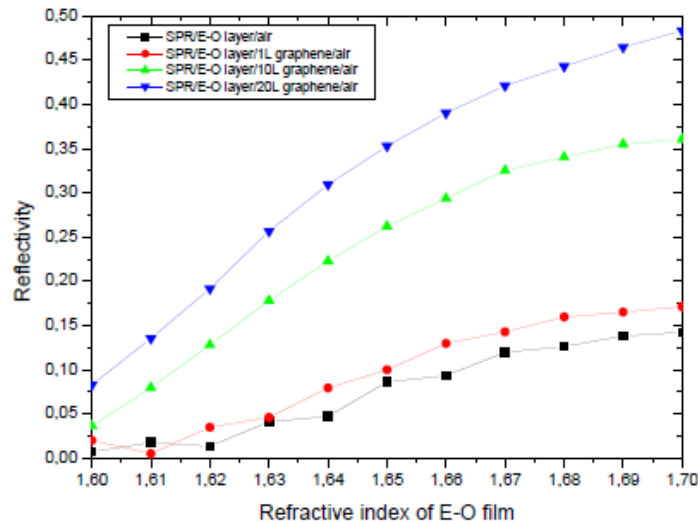


Figure 8. Reflectivity curves vs. refractive index of EO thin film.

In **Figure 8**, there is shown the minimum reflectivity on the ATR spectrum changes with the variation of the refractive index of the EO thin film, for four structures of EO modulator based SPR. The reflectivity is almost linearly proportional to the refractive index of EO modulator and, thus, to the applied voltage across EO thin film. Then, the light reflectivity can be modulated by changing the EO refraction index change around linear portion of the curve. An important enhancement on the reflectivity intensity is observed for the structure of SPR based modulator for (10L) and (20L) graphene sheets.

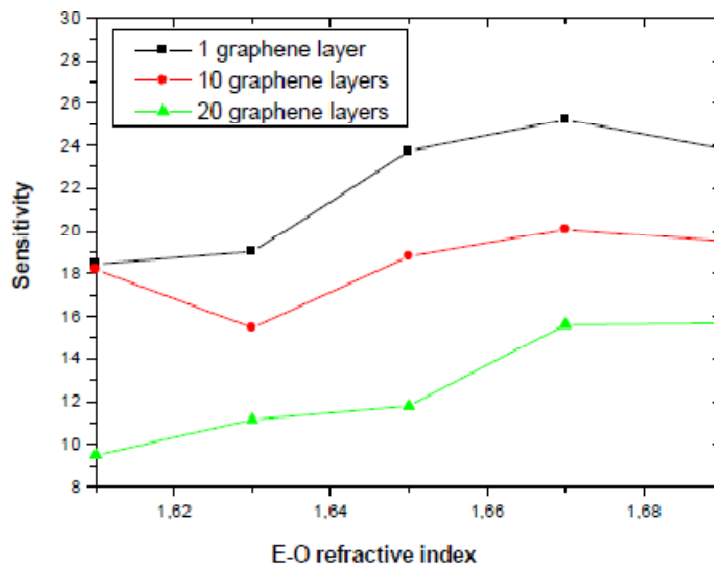


Figure 9. Variation of the angular sensitivity as a function of refractive index of EO modulator film.

The angular sensitivity ($S\theta$) given by the Eq. (10) is evaluated from the slopes of the straightlines for the structure: SPR / modulator / Ag / (1L) graphene / air, SPR / modulator / Ag / (10L) graphene / air, and for SPR / modulator / Ag / (20L) graphene / air. The results given by **Figure 9** show a clear dependence of variation the sensitivity on the refractive index of the EO modulation. The curve indicated that the angular sensitivity is elevated for the structure with (1L) graphene sheet.

4. Conclusions

In conclusion, a new structure of a conventional SPR coupled EO modulator with an additional graphene layers on the top surface of EO modulator has been numerically demonstrated using the transfer matrix simulation.

In this new configuration, the graphene sheets deposited on the top surface of EO enhance the reflectivity intensity, when increasing their refractive index (so, the external voltage applied) of EO modulator also improve their sensitivity to changes in the index change of an external medium.

References

1. R. H. Ritchie. *Phys. Rev.*, 1957, 106, 874.
2. H. Raether. *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and Gratings*. 1988, Berlin, Springer.
3. Eds. V. M. Agranovich, D. L. Mills. *Surface Polaritons*. 1982, Amsterdam, North-Holland.
4. Ed. A. D. Boardman. *Electromagnetic Surface Modes*. 1982, New York, Wiley.
5. J. Homola. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2003, 377, 528.
6. J. Homola, S. S. Yee, G. Gauglitz. *Sensors & Actuators B*, 1999, 54, 3.
7. R. D. Harris, J. S. Wilkinson. *Sensors & Actuators B*, 1995, 29, 261.
8. K. A. Tetz, L. Pang, Y. Fainman. *Opt. Lett.*, 2006, 31, 1528.
9. I. R. Hooper, J. R. Sambles. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85, 3017.
10. I. R. Hooper, J. R. Sambles. *J. Appl. Phys.*, 2004, 96, 3004.
11. E. Yeatman, E. A. Ash. *Electron. Lett.*, 1987, 23, 1091.
12. B. Rothenhausler, W. Knoll. *Nature*, 1988, 332, 615.
13. C. E. H. Berger, R. P. H. Kooyman, J. Greve. *Rev. Sci. Instr.*, 1994, 65, 2829.
14. E. M. Yeatman. *Biosens. Bioelectron.*, 1996, 11, 635.
15. E. Fu, J. Foley, P. Yager. *Rev. Sci. Instr.*, 2003, 74, 3182.
16. M. G. Somekh, S. Liu, T. S. Velinov, C. W. See. *Appl. Opt.*, 2000, 39, 6279.
17. H. E. de Bruijn, R. P. H. Kooyman, J. Greve. *Appl. Opt.*, 1993, 32, 2426.
18. U. Fernandez, T. M. Fischer, W. Knoll. *Opt. Commun.*, 1993, 102, 49.
19. E. M. Yeatman, M. E. Caldwell. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, 55, 613.
20. M. E. Caldwell, E. M. Yeatman. *Electron. Lett.*, 1991, 27, 1471.
21. M. E. Caldwell, E. M. Yeatman. *Appl. Opt.*, 1992, 31, 3880.
22. T. Okamoto, T. Kamiyama, I. Yamaguchi. *Opt. Lett.*, 1993, 18, 1570.
23. C. Jung, S. Yee, K. Kuhn. *Appl. Opt.*, 1995, 34, 946.
24. J. S. Schildkraut. *Appl. Opt.*, 1988, 27, 4587.
25. O. Solgaard, F. Ho, J. I. Thackara, D. M. Bloom. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, 61, 2500.
26. C. Jung, S. Yee, K. Kuhn. *Appl. Opt.*, 1995, 34, 946.
27. X. Deng, X. Zheng, Z. Cao, Q. Shen, H. Li. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90, 151124.
28. J. Schildkraut. *Appl. Opt.*, 1988, 27, 4587.
29. O. Solgaard, F. Ho, J. I. Thackara, D. M. Bloom. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, 61, 2500.
30. C. Jung, S. Yee, K. Kuhn. *Appl. Opt.*, 1995, 34, 946.
31. G. T. Sincerbox, J. C. Gordon II. *Appl. Opt.*, 1981, 20, 1491.
32. J. Schildkraut. *Appl. Opt.*, 1988, 27, 4587.

FUNCTIONAL DESIGN OF ELECTROLYTIC BIOSENSOR

D. M. G. Preethichandra¹, E. M. I. M. Ekanayake¹, M. Onoda²

¹School of Engineering & Technology
Central Queensland University
Rockhampton, Queensland, Australia

²Graduate School of Engineering
University of Hyogo
Himeji, Hyogo, Japan
ss-syu02@eng.u-hyogo.ac.jp

Accepted January 26, 2017

Abstract

A novel amperometric biosensor based on corrugated polypyrrole (PPy) deposited on a Pt modified ITO (indium tin oxide) conducting glass substrate and their performances are described. We have presented a method of developing a highly sensitive and low-cost nanobiosensor for blood glucose measurements. The fabrication method proposed significantly decreases the cost of production as the amount of noble metals used is minimized. A nanocorrugated PPy substrate was developed through pulsed electrochemical deposition. The sensitivity achieved was 325 mA / M cm^2 and the linear range of the developed sensor was 50 – 60 mmol / l. Then the application of the electrophoresis helps the glucose oxidase (GOx) on the PPy substrate. The main reason behind this high enzyme loading is the high electric field applied across the sensor surface (working electrode) and the counter electrode pushing the nano-scale enzyme particles floating in the phosphate buffer solution towards the substrate. The novel technique used has provided an extremely high sensitivities and very high linear ranges for enzyme (GOx) and therefore can be concluded that this is a very good technique to load enzyme onto the conducting polymer substrates.

1. Introduction

The commencement of 21st century have witnessed the advanced visual communication-oriented society, which is beginning more and more complicated leading to the emergence so-called “ubiquitous” network. In order to meet the demands of such a visual communication-oriented society, it is essential to realize the functional diversity and the functional integration based on the hyperfine processing. However, the techno-scientific innovation in the semiconductor electronics seems to exhibit a downfall owing to the reachable physical limits.

Organic materials are quite fascinating due to availability of many metastable states, which is considered to play a pivotal role for the next-generation electronics [1]. Especially, “Organic Iontronics” dealing with the devices and applications using functions of ions, etc. attracts the most attention [2]. The word “Iontronics” is still unfamiliar word and has been created by the fusion of two words “Ion” and “Electronics”. Though it may be said that “Iontronics” is the discipline, which deals with phenomena and device applications based on the behavior of the electron and the ion, most people may feel like there is something a little off with in comparison with words infiltrating to the general public widely so-called “Electronics”.

However, the most familiar area biotechnology, which is based on amicable use of unique biological functions towards betterment of human life and environmental conservation, cannot deny the important role played by the ions. “Iontronics” does not mean to simply mimic electronics but it is intended to create possible novel and precise features assisted by ions. In order to realize the molecular devices such as functional element of the next-generation electronics, a thought of “Iontronics” will be indispensable.

In this paper, the problems that should solve the characteristic improvement such as the performance of the biosensor, which is one of the bio-related “Iontronics” devices, are introduced concretely. The biosensor is the measurement device, which can be used or imitated by the high material recognition function to have of the bio-material. Since Clark & Lyons proposed the glucose biosensor for the first time in 1962, by putting together with various signal conversion devices and bio-elements, those have been developed and their applications are expected in many fields such as medical care, food, and environment [3].

Figure 1 shows a basic principle of biosensor and their application fields [4]. The biosensor is constructed in the substrate recognition region called the receptor, which recognizes a substrate (measurement target material), and in the signal conversion region called the transducer, which causes a chemical change at that place and finally converts the change into an electrical signal. In the substrate recognition department, an enzyme, an antibody, a cell, a microbe and others are used and in the signal conversion region, an electrode detecting substances change, thermistor detecting a heat change, piezoelectric elements detecting a weight change, and others are employed. The current biosensor is mainly constructed with the enzyme electrode consisting of an enzyme as the substrate recognition region, and the electrode as the signal conversion region.

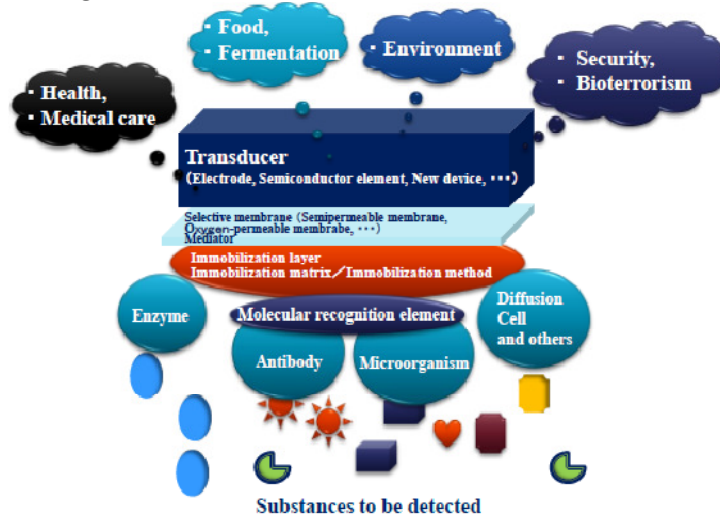


Figure 1. Basic principle of biosensor and their application fields.

The most popular enzyme used in the glucose biosensors is glucose oxidase (GOx). Various immobilization approaches such as physical adsorption, covalent binding, crosslinking, and coentrapment, have been developed for immobilizing GOx [5, 6]. As one of effective methods of fabricating glucose biosensors, a combined procedure of physical adsorption and coentrapment of GOx in conductive polymer matrices may become important [7, 8].

To date, various conductive polymers have been synthesized, but polypyrrole (PPy), the molecular structure of which is shown in **Figure 2**, is the most stable after doping and is one of the most attractive materials, together with polyaniline (PAn), because of their good

environmental stability and relatively high electrical conductivity. Then, to develop nerve stimulation electrodes of the inside of the body burial type, PPy of biocompatibility was mainly evaluated in the present study [9].

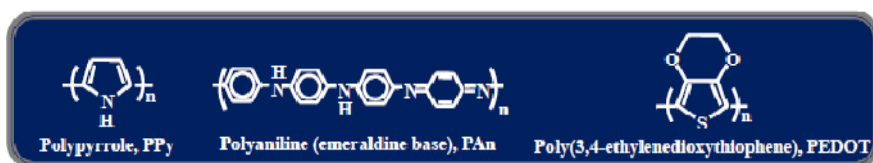


Figure 2. Molecular structures of polypyrrole (PPy), polyaniline (PAN), and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT).

The sensitivity of a biosensor mainly depends on the amount of enzyme loaded onto the reacting surface and the ability to collect the electrons released by the reaction. Therefore, increased effective reacting area is one way to obtain a higher sensitivity. Different research groups apply many different techniques to increase the effective surface area including the use of materials like carbon nanotubes and processes like nano-templating [7, 10 – 14]. In this research, we have investigated developing a nano-scale corrugated conductive polymer surface suitable for immobilizing glucose oxidase (GOx) for the development of a low-cost nano-biosensor. That is, traditional biosensors use noble metals for their electrodes and they contribute to a significant portion of their production cost. In contrast, conductive polymer based biosensors use minimum amount of noble metals and, thus, reduce the cost of production. Further, the fabrication process involved with this novel nano-biosensor is comparatively simple and low-cost.

2. Electrolytic polymerization technique

2.1. Electrolytic polymerization condition

In general, electrolytic polymerization technique is performed with the electrolytic polymerization equipment shown in **Figure 3** [15]. If the aromatization compound monomer that is to be polymerized is dissolved into a solvent containing a suitable supporting electrolyte and an appropriate voltage is applied to the electrode pair immersed into this solution, the monomer is oxidized or reduced on the surface of the anode or cathode, respectively, and it polymerizes in the form of a powder or a film and at times may show arborization. The case in which the monomer is oxidized and polymerized on the anode surface is called electrolytic oxidation polymerization.

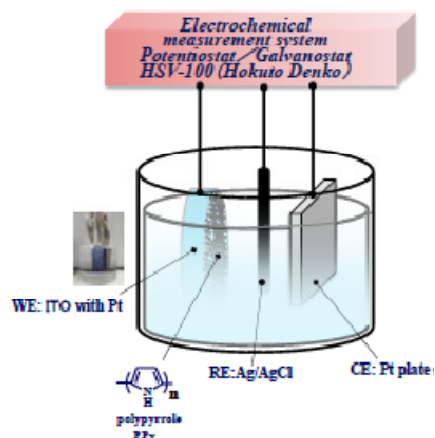


Figure 3. Equipment for the electrolytic polymerization.

On the other hand, the case in which the monomer is reduced and polymerized on the surface of the cathode is called electrolytic reduction polymerization. The reference electrode might be immersed in the solution if necessary.

In order to obtain good-quality conductive polymer films by the electrolytic polymerization technique, it is necessary to examine the above predominant factors in detail and to understand the optimal electrolytic polymerization condition. Moreover, the conductive polymer can be reversibly electrochemically doped and dedoped and the dopant concentration can be widely adjusted by limiting the voltage, enabling a film that has an arbitrary electric conductivity to be obtained.

2.2. Mechanism of the electrolytic polymerization reaction

The reaction mechanism of conductive polymer synthesis by electrolytic polymerization has not been clarified, because various factors, such as the composition of the electrolyte and the electrolytic conditions, interact very complexly with the electrode reaction. Therefore, the polymerization reaction condition differs for each individual conductive polymer and the optimum conditions are determined through trial and error. However, qualitatively, the following reaction mechanisms are accepted in general.

The dynamic movement of the molecule, which takes part in the monomer, and the electrolytic ion formed by the transfer of an electron from the solvent, are caused at the interface between the electrode and the electrolyte in the electrolytic polymerization technique. Usually, 2 – 2.5 electrons are consumed in the electrolytic polymerization reaction, and ultimately, two pieces of electrons are used in the polymerization reaction and the remainder is used in the doping. As a result, the same number of protons (H^+) that as the number of electrons used for the polymerization will accumulate in the polymerization liquid. Therefore, the polymerization reaction occurs as a result of the removal of the electron from the monomer, and the coupling reaction, in which the generated radical cation (positive ion) is assumed to be the activated species, and the deprotonation reaction are thought to progress repeatedly. The polymerization reaction is thought to be either reaction 1, the parent electron substitution coupling reaction, or reaction 2, the radical coupling reaction (Here, M indicates a monomer), as shown in **Figure 4**.

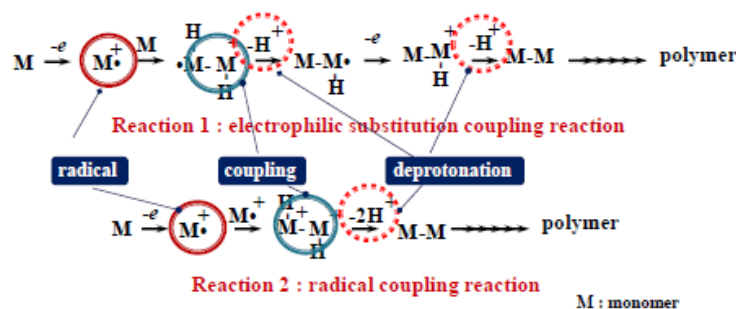


Figure 4. Mechanism of the electrolytic polymerization reaction.

However, the structural analysis of the obtained polymer is difficult because the polymer is nonfusible and nonsoluble. Then, the polymerization reaction mechanism itself becomes very complex and a united opinion is not obtained, because the electrolytic polymerization is a reaction of a nonuniform system that progresses in a limited area in the neighborhood of the electrode, and it is necessary to consider the supply of monomers and electrolytic ions to that area. That is, the electrolytic polymerization is thought to begin with the oxidizing or reducing

reaction of the monomer in the electrolyte upon applying potential, followed by the generation of the radical cation or the radical anion in the aromatic compounds, and subsequently, the polymerization progresses repeated the coupling and the deprotonation reaction. It is necessary to prevent the solvent from undergoing the electrolytic reaction with the monomer at a low voltage, because the effects of the various factors such as the type of solvent, the supporting electrolyte, the polymerization voltage, and the polymerization temperature, on the electrolytic polymerization reaction are not yet fully clarified [16].

3. Experimental

Polymerizing a nano-corrugated conductive polymer substrate matching the size of the enzyme is not an easy task. In the past we have done this through nano-templating using nano-porous alumina templates [7]. However, the cost involved with the nano-porous alumina template was a significant factor in the cost of production. Therefore, in this research we try to develop a different technology to produce a matching conductive polymer surface for the enzyme immobilizing.

3.1. Materials

Glucose oxidase (E.C.1.1.3.4., 210 U / mg, GOx) from *Aspergillus niger*, pyrrole monomer, ascorbic acid, uric acid and sodium tetrafluorophosphate were purchased from Wako, Japan. α -D glucose was obtained from Sigma-Aldrich. Pyrrole monomer was distilled D and sodium tetrafluorophosphate solution was freshly prepared before use. A 0.05 mol / l phosphate buffer solution (PBS) was freshly prepared using KH_2PO_4 (potassium dihydrogenphosphate) and Na_2HPO_4 (disodium hydrogenphosphate) at pH 6.5. The pH values of the buffer solutions were adjusted using a cyberscan pH 100/RS232 portable meter. A stock solution of 1 mol/l glucose was prepared and allowed anomers to reach equilibrium at aqueous state, before use. That is, glucose solutions made from α -D glucose were allowed to stabilize for more than 12h before use. All the chemicals were of analytical grade and throughout the experiment temperature was maintained at 25 ± 2 °C unless otherwise stated. ITO (indium tin oxide) electrodes were Pt coated by plasma sputtering using JEOL quick coater (JFC 1,500). Hokuto Denko automatic polarization system (HSV-100) was used to perform all electrochemical studies including polymerization and current response measurement.

3.2. Electrolytic polymerization equipment

In general, as shown in **Figure 3**, a conventional three-electrode cell consisting of a working electrode (Pt coated ITO), a platinum counter electrode and an Ag / AgCl reference electrode was used for electrochemical synthesis and measurements. A magnetic stirrer was used during the amperometric measurements to ensure convective transport. However, the schematic experimental setup we used for our work is shown in **Figure 5**. The ITO electrode was modified by plasma vacuum deposition of a 50 nm thick Pt layer on the ITO surface using JEOL quick auto coater. This electrode was placed on one contact terminal of the test ring and a Pt electrode was placed on the other contact terminal where the Pt / ITO surface facing the Pt counter electrode. The gap between them was 1 mm and the common area between them was 1 cm². The test rig was positioned to have the electrodes horizontal and an adequate amount of 0.05 mol / l aqueous pyrrole solution doped with 0.1 mol / l NaPF_6 was carefully injected in between the electrodes.

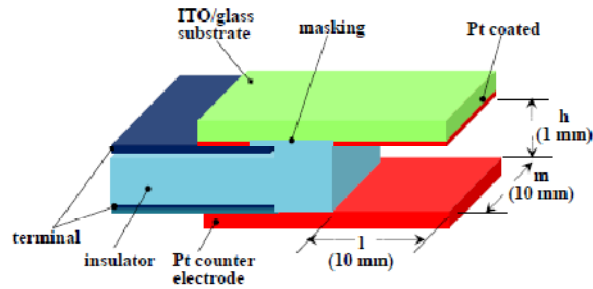


Figure 5. Schematic diagram of the sensor fabrication arrangement.

3.3. Fabrication of nano-porous PPyelectrodes

Normally, the sensitivity of a biosensor is determined by several factors such as the match between surface porosity and physical dimensions of target enzyme, effective surface area and charge collecting backbone material on the substrate etc. Therefore, it is very important to increase the effective surface area in order to obtain a good sensor. However, the surface roughness of the artificial porosity should match with the physical dimensions of the target enzyme [6].

When a PPy layer is electrodeposited on a planar electrode, polymerization starts with random nuclei and keeps on growing out of them as long as the polymerization current continues. However, if the polymerization current is interrupted instantaneously, there is no guarantee that it will restart from the same point it stopped before and most probably will start from a different physical location on the working electrode, where there is a low contact resistance. We have effectively utilized this random polymerization phenomenon to develop an artificially porous conductive polymer surface for our working electrode to entrap GOx. The physical dimensions of the porosity can be controlled with the applied voltage, mark to space ratio and pulse width of the polymerization potential. In this research we have tested various pulse timing and mark to space ratios and optimized our sensor performance with 1 s pulse time with 1 : 1 mark to space ratio of 1 V polymerization potential. **Figure 6** shows a schematic experimental diagram of the pulsed electrolytic polymerization system.

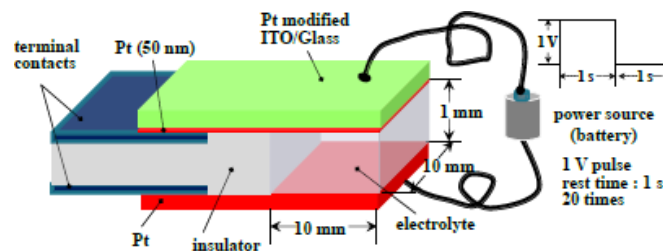
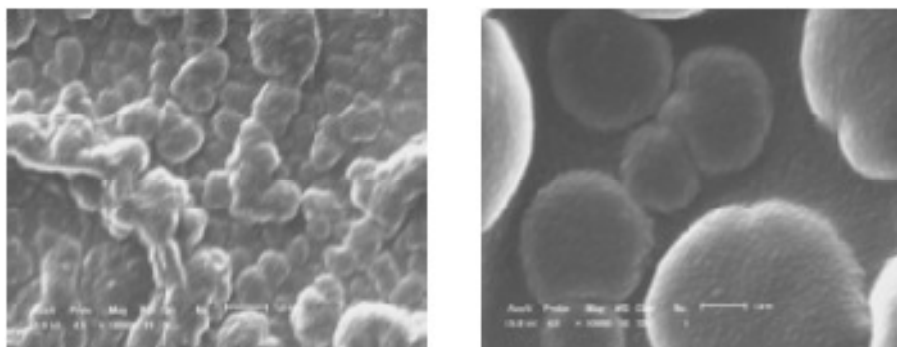


Figure 6. Schematic experimental diagram of the pulsed electrolytic polymerization system.

3.4. Surface morphology of PPy electrodes

Different pulse timing and pulse voltages were used to optimize the above parameters. **Figures 7a** and **b** shows the nano-scale morphological changes of the PPy substrates electrochemical under pulsed voltage and constant voltage respectively from these trials. Pulse voltage was 1 V and deposition was carried out for 1 s and turned off for the next 1 s period. This was repeated for 175 cycles. Pt modified ITO substrates were used for all experiments. As shown in **Figures 7a** and **b**, clearly, these surface morphologies of these PPy electrodes are greatly

different each other. That is, the surface area of pulsed deposition PPy electrode (a) is larger than that of constant voltage deposited PPy electrode (b).



(a) pulse-deposited PPy (b) DC voltage deposited PPy

Figure 7. Photographs of scanning electron microscope of polypyrrole (PPy) electrodes. (a) Pulse voltage was 1 V and deposition was carried out for 1 s and turned off for the next one second period. This was repeated for 175 cycles. (b) DC voltage was 1 V and deposition was carried out for 3 min.

3.5. Immobilization of GOx on the PPy electrode

One NaPF₆ doped pyrrole monomer is in place, twenty 1 V pulses of 1 s were applied to the terminals, where the Pt / ITO acted as the working electrode and Pt as the counter electrode. After polymerization the remaining pyrrole monomer was removed and both the electrodes were carefully washed in pH 6.5 phosphate buffer solutions (PBS). Then the electrode assembly was positioned again to have the electrodes horizontally and a little less than adequate amount of GOx solution was injected in between the electrodes.

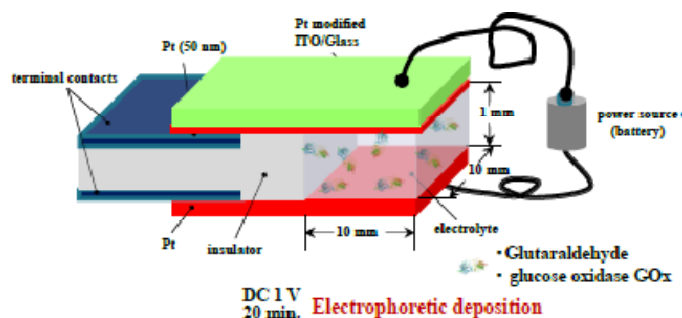


Figure 8. Immobilization of GOx on the PPy electrode and electrophoretic electrodeposition.

An aliquot of glutaraldehyde was injected to the same chamber to mix with GOx and a potential of 1 V was applied to the system for 20 min constantly. This provides the environment for the GOx to get deposited under a high electric field of 1 kV / m. This electrophoretic deposition helps the GOx to get deposited on the PPy electrode (**Figure 8**) [17]. After the period the sensor and the counter electrode were carefully washed in pH 6.5 PBS.

3.6. Biosensor fabrication

The sensor assembly was mounted vertically for the testing where the open end of the electrodes facing downwards (**Figure 9**). The sensor electrode and counter electrode were gently submerged in a slowly steady stirring PBS of pH 6.5 up until the 1 cm × 1 cm area was covered

by PBS. Fabricated sensor (as working electrode) and the Pt counter electrodes were connected to Hokuto Denko HSV-100 electrochemical system in a three-electrode configuration where the reference electrode was Ag / AgCl. The system was applied a potential of 0.38 V and was allowed to settle down before the testing started. When the system reached stability, a known concentration of glucose was added to the system and allowed to settle. This was repeated for different glucose concentrations and all data were logged.

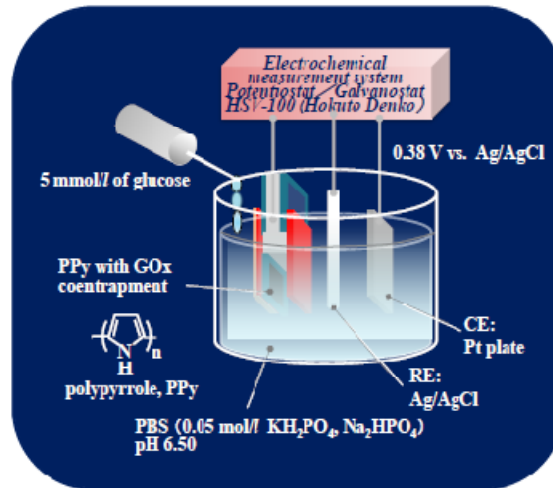


Figure 9. Experimental systems of the biosensor performance evaluation.

In the next round of testing the system was applied a potential of 0.38 V and was allowed to settle down before the testing started. When the system reached stability, 5 mmol / l of glucose was added to the solution at constant time intervals and the response of the system was continuously recorded through the HSV-1000.

The sensitivity of a sensing electrode is represented by the following.

$$\text{Sensitivity} = \frac{\text{Current response}}{\text{Concentration of glucose} \times \text{Initial area of the electrode}}$$

All sensors, PBS, and GOx were kept at 4 °C while being in storage and were allowed to settle to the room temperature before the experiments.

3.7. Equipment which assists experiments

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements system (Hokuto Denko Co., Ltd., HZ-5000) was used to confirm the surface modification under GOx deposition stage. That is, two EIS measurements, one before and one after GOx deposition were carried out to make sure an effective GOx deposition was taken place. If the enzyme was loaded on to the PPy electrode, it should modify the nanoscale morphology of the sensor substrate and hence the contact impedance. The changes in real and imaginary impedance show that the enzyme deposition has taken place successfully. However, EIS measurement in our experiment is only adhesion confirmation of GOx onto the PPy electrode.

The details of the EIS measurement based on the electrophoretic electrodeposition of GOx will be reported somewhere in the near future.

4. Results and discussion

This research revealed that the developed novel hydrogen peroxide sensor has comparatively a high sensitivity and a very good linear range for this class of a nano-biosensor. This was achieved through the novel technique of electrophoretic enzyme deposition. Same sensor substrate deposited with glucose oxidase, again with the same electrophoretic enzyme deposition resulted in a very high sensitivity and a good linear range. Both these tests revealed that the new enzyme deposition technique has a very high impact on the amount of enzyme loaded on to a unit linear surface area.

4.1. Optimization of biosensor's sensitivity

Our purpose of using nano porous corrugated PPy as our base electrode was to retain its original nano porosity until PPy polymerization stage allowing PPy film to be porous artificially. Therefore, controlling the thickness of PPy by optimizing the polymerization time (i.e., application time of the pulsed voltage, in other words, the charge passed during polymerization) was crucial in this regard. With GOx enzyme having particles around 10 – 100 nm in size an adequate size of pores for GOx entrapment was also regarded to be in a closer range.

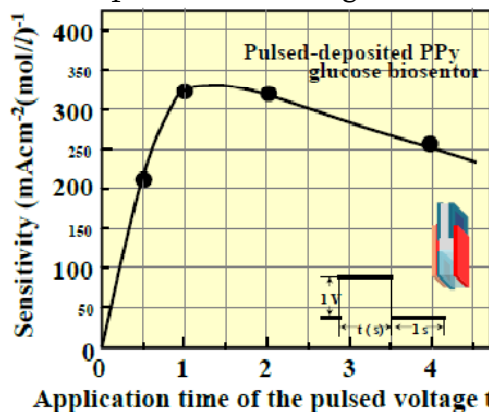


Figure 10. Relation between sensitivity and PPy polymerization time (PPy was polymerized at a pulsed voltage of 1 V with an different application time of pulsed voltage .

Figure 10 shows good performances around a polymerizing time (application time of the pulsed voltage t (s)) of around 1 s giving evidence for ideal pore size to serve our purpose. The SEM image in **Figure 7** provides clear clues of this PPy growth. The efficiency of immobilization of the enzyme is influenced by this changed effective surface area available due to nano-pores.

4.2. Time response of the sensor for different glucose concentrations

The sensor was tested for its time response under known different glucose concentration. It displayed very similar and consistent time responses for different glucose concentrations. Results revealed that the sensor reaches its stable state in about 40 s, which is little longer than normal value for a glucose biosensor but still acceptable for a low-cost biosensor.

The current–time curves shown in **Figure 11** shows that the GOx / pulse-deposited PPy / Pt electrodes have a response and high sensitivity to glucose. At a polarization potential of 0.38 V vs. Ag / AgCl and in an air-saturated sensing solution, the anodic current increased

dramatically and reached a steady state within 40 s as seen the inset in **Figure 11** after the injection of a certain amount of a glucose solution.

Figure 11 response of the fabricated sensor against increase of glucose concentration by 5 mmol / l at a step. The system was allowed to settle for extensive amount of time in order to minimize background noise from the PBS, but it can be used with much less stabilization if appropriate noise filtering is employed.

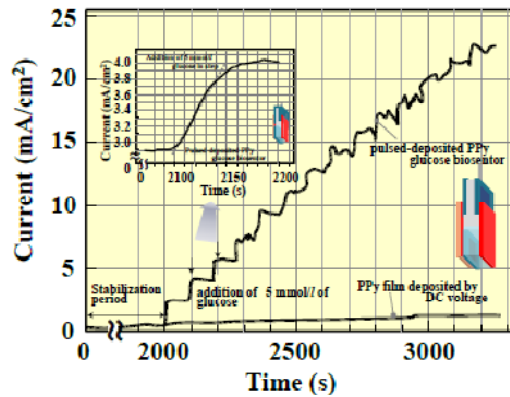


Figure 11. Response of the pulse-deposited PPy glucose biosensor against addition of 5 mmol / l glucose in steps.

The current response of a PPy film polymerized by constant voltage on a Pt coated ITO electrode is shown in **Figure 11** for similar concentration of glucose. It has been revealed that only a little amount of GOx is entrapped in the PPy film deposited by constant voltage on the Pt / ITO electrode without a porous structure compared to the highly porous new pulse-deposited PPy electrode.

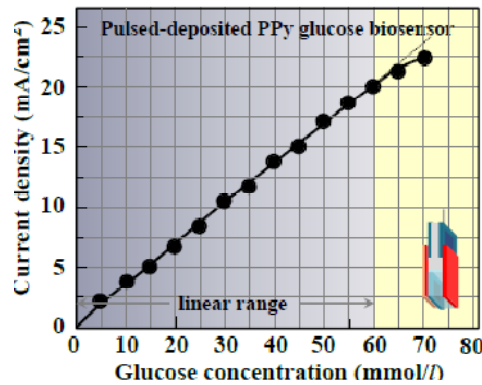


Figure 12. Sensitivity of the developed nano-biosensor against glucose concentrations.

The results illustrated in **Figure 11** reveal that the sensor has a very high sensitivity and a high linear range. **Figure 12** was derived from **Figure 11** data and showing that the linear range spans from 0 to 60 mmol/l, which is more than double the range of a blood glucose sensor. Further, the sensitivity value calculated from **Figure 11** for this sensor is 325 mA / M cm^2 . This is a very high sensitivity and it enables designing of low sensitivity front-end electronics otherwise needed very high sensitivity measuring circuits [18, 19].

As it can be seen from the **Figure 11**, the response current tends to be fluctuating at higher glucose concentrations. This can be due to the physical arrangement of the sensor electrodes with only 1 mm apart from each other, not allowing a homogeneous mixture of glucose to enter the narrow gap at higher concentrations. At the same time, the reaction product

is not removed at a linear rate due to narrow opening and surface tension of the liquid. Both these factors contribute at higher glucose concentrations to produce a fluctuating current. This can be overcome by introducing a planar geometry, but will have to sacrifice the sensitivity at the same time.

Though the sensor responded for even higher glucose concentrations, the sensitivity has a higher standard deviation beyond 55 mmol / l and the linear range ends nearly at 60 mmol / l of glucose concentration. The extraordinary sensitivity and the very high result by the pulsed deposition of PPy film suggests that this newly developed biosensor can be applied in industrial applications as well.

5. Conclusions

The nano-biosensor fabricated shows excellent performance with the optimized polymerization parameters. These results show a cost effective way of developing a highly effective nano-structured working electrode surface for nano-biosensor application. This method can be used to develop different nano-biosensor working electrodes by fine-tuning the electrochemical deposition parameters such as time interval, mark to space ratio and pulse shape, etc., to adjust the PPy cavity sizes to suit the chosen enzyme.

The electrochemical deposition of pyrrole under pulsed electric field has created many different PPy islands on the planar Pt modified ITO surface otherwise it would have been a linear growth from the original nuclei. Eventually, this produced an artificially corrugated nanostructure for the newly formed PPy substrate. From these results, it can be concluded that the PPy layer electrodeposited on the planar surface of Pt modified ITO has got suitable size of nano-cavities to hold the GOx enzyme molecules.

The ITO glass electrode, which is one of the most planar conductive surfaces, was used to perform the experiments in order to eliminate the inherent surface roughness of the initial substrate. The results show that a simple and low-cost fabrication method produces a highly sensitive and low-cost glucose nano-biosensor for blood glucose measurements. The higher sensitivity obtained helps developing a less complex front-end electronics reducing the total system cost further.

If this sensor is industrially produced the manufacturing cost will be a fraction of the cost of the present commercially available glucose biosensor strips. Therefore, this type of glucose biosensors can be used for rural health monitoring systems to reduce the number of potential diabetic patients in the future.

References

1. E. Stavrinidou, R. Gabrielsson, E. Gomez, X. Crispin, O. Nilsson, D. T. Simon, M. Berggren. *Electronic plants*. *Sci. Adv.*, 2015, 1, 10, e1501136.
2. M. Onoda, K. Kaneto, T. Ohsawa, K. Yoshino. *Organic Iontronics*. 2016, Tokyo, Morikita Publ. Co., Ltd.
3. L. C. Clark, C. Lyons Jr. *Electrode systems for continue monitoring in cardiovascular surgery*. *Ann. New York Acad. Sci.*, 1962, 102, 29-45.
4. A. Tanaka, R. Matsuno. *Introduction of Enzyme Engineering*. 1995, Tokyo, Corona Publ. Co., Ltd.

5. W. J. Sung, Y. H. Bae. A glucose oxidase electrode based on electropolymerized conducting polymer with polyanion – Enzymeconjugated dopant. *Anal. Chem.*, 2000, 72, 9, 2177-2181.
6. M. Gerard, A. Chaubey, B. D. Malhotra. Application of conducting polymers to biosensors. *Biosensors & Bioelectronics*, 2002, 17, 5, 345-359.
7. E. M. I. M. Ekanayake, D. M. G. Preethichandra, K. Kaneto. Polypyrrole nanotube array sensor forenhanced adsorption of glucose oxidase in glucose biosensors. *Biosensors & Bioelectronics*, 2007, 23, 1, 107-113.
8. D. M. G. Preethichandra, M. Onoda. Functional design of electrochemical biosensors using polypyrrole. *IEEE J. Electr. Inf. & Syst.*, 2015, 2, 174-180.
9. M. Onoda, Y. Abe, K. Tada, Y. Kawakita, T. Fujisato, S. Uto. Biocompatibility of conductive polymers based on experimental study of cultures for mouse fibroblast. *Jpn. J. Polymer Sci. & Technol.*, 2010, 67, 10, 590-595.
10. J. Wang, M. Musameh. Carbon-nanotubes doped polypyrrole glucose biosensor. *Anal. Chem. Acta*, 2005, 539, 1/2, 209-213.
11. V. K. Gade, D. J. Shirale, P. D. Gaikwad, P. A. Savale, K. P. Kakde, H. J. Kharat, M. D. Shirsat Immobilization of GOD on electrochemically synthesized PPy–PVS composite film by cross-linking via glutaraldehyde for determination of glucose. *Reactive & Functional Polymers*, 2006, 66, 12, 1420-1428.
12. L. Zhu, R. Yang, J. Zhai, C. Tian. Biezymatic glucose biosensor based on co-immobilization of peroxidase and glucose oxidase on a carbon nanotubes. *Biosensors & Bioelectronics*, 2007, 23, 4, 528-535.
13. Q. Gao, Y. Gao, W. Zhang, H. Qi, C. Zhang. An amperometric glucose biosensor based on layer-by-layer GOx–SWCNT conjugate/redox polymer multilayer on a screen-printed carbon electrode. *Sensors & Actuators B*, 2011, 153, 1, 211-225.
14. R. Gangadharan, V. Anabdan, A. Zhang, J. C. Drwiega, G. Zhang. Enhancing the performance of a fluidic glucose biosensor with 3D electrode. *Sensors & Actuators B*, 2011, 160, 1, 991-998.
15. M. Onoda, Y. Abe, K. Tada, Y. Kawakita, T. Fujisato, S. Uto. Conductive polymers as bioelectronic materials. *IEEE J. Electr. Inf. & Syst.*, 2012, 132, 9, 1422-1428.
16. Ed. M. Onoda. *Physical Properties and Evaluation of Conductive Polymers for High Performance Organic Electronic Devices*. 2012, Tokyo, CMC Publ. Co., Ltd.
17. D. M. G. Preethichandra, E. M. I. M. Ekanayake, M. Onoda. Electrophoretic enzyme deposition on nano-structured conducting polymer substrates for high sensitivity. In: 26th Ann. World Cong. Biosensors. 2016, Göthengurg, BIOS2016_0806.
18. D. M. G. Preethichandra, K. Shida. A simple interface circuit to measure very small capacitance changes in capacitive sensors. *IEEE Trans. Instrum. & Measurement*, 2001, 50, 6, 1583-1586.
19. B. Linares–Barranco, T. Serrano–Gotarredona. On the design and characterization of femtoampere current-mode circuits. *IEEE J. Solid-State Circuits*, 2003, 38, 8, 1353-1363.

Читателю нашего журнала очерк по истории развития науки предлагается в несколько непривычной, но интересной форме сценария для документального кино.

Редактор

НЕКОТОРЫЕ МОМЕНТЫ РАЗВИТИЯ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА В ГРУЗИИ

В. Квачадзе

Институт физики им. Э. Л. Андроникашвили
Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили
Тбилиси, Грузия
vkvatchadze@gmail.com

Принята 6 июля 2016 года

«Ни в какой другой области гармония физических закономерностей не звучит в столь полных и богатых аккордах, как в кристаллофизике».

Вольдемар Фохт

Часть первая

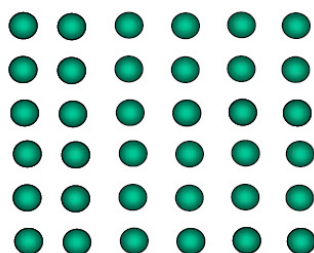
I

Голос за кадром:

«Все начинается с порядка, им же кончается и с него начинается вновь, согласно законодателю порядка и мистической математике небесного города»

На экране:

появляются маленькие шары, сооружая кристаллическую решетку, пока весь экран не заполнится – в начале видим плоскостную картину, сразу же переходящую в объемную. Затем все стирается и начинается с начала, и так длится на протяжении всего текста.



Голос за кадром продолжается:

Реальный кристалл отличается от этой идеальной схемы – порядок не абсолютен. В кристалле имеются дефекты структуры, нарушающие порядок. Свойства тела зависят не

столько от правильного его строения, сколько от нарушения правильности, от многообразия дефектов.

Наиболее простой тип дефектов, названных точечными, состоит в отсутствии атома в узле решетки (свободная вакансия) или в замене «правильного» атома в узле чужеродными (атомами примеси), во внедрении лишнего атома в межузельное пространство.

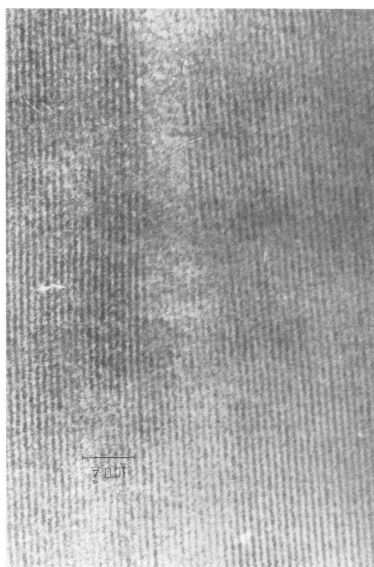
Бывают случаи, когда точечные дефекты влияют еще и на окраску кристалла: кристаллы типа каменной соли (NaCl) обычно прозрачны для видимого света – в них нет свободных электронов, которые в металлах поглощают, а затем излучают обратно большую часть падающего на них света, благодаря чему металлы непрозрачны и блестящи. В прозрачных же кристаллах в процессе перехода порядок-беспорядок, например, при облучении кристаллов в ядерном реакторе, происходит перезарядка атомов и структурных нарушений – высвобожденные с основного «закрепленного» состояния электроны локализуются на радиационных дефектах. В новом положении электроны уже поглощают определенные кванты видимого света и кристаллы принимают соответствующую окраску. Простейшим красящим дефектом является F-центр (от немецкого слова *Farbzentrum*) – электрон, захваченный вакансией галоида (отрицательного иона). Кристаллы каменной соли после облучения в реакторе принимают желтую окраску, кристаллы фторида лития желтую или темно-коричневую, в зависимости от потока нейтронов.

Все реальные кристаллы содержат также распределенные дефекты, т.е. нарушения правильного расположения атомов, которые простираются на расстояния значительно большие, чем межатомные расстояния в решетке. Наиболее наглядным примером распределенного дефекта является внешняя поверхность, на которой прекратился рост твердой фазы. Очень важным видом распределенных дефектов являются дислокации. Если в правильном упорядоченном строю атомных плоскостей окажется, что одна (или несколько) плоскостей обрываются внутри кристалла, то край «лишней» плоскости образует в кристалле дислокацию – вокруг нее плоскости решетки изогнуты и создают сильные нарушения. Представление о дислокациях являлось полностью продуктом научного воображения, предпринятого с целью объяснения «кристаллического парадокса» – разительного контраста между теоретической и действительной прочностью кристаллических материалов, в том числе и для стали. Меньшая прочность больших кристаллов (кристаллы, выращенные в форме тонких «усов», обладают прочностью близкой к расчетной) объясняется наличием в кристаллах дислокаций, которые при деформации тела дают атомным плоскостям возможность скользить друг относительно друга легче, чем в идеальном кристалле, так как приложенное усилие, проталкивая лишнюю атомную полуплоскость (и дислокацию) через кристалл, разрывает связи ряд за рядом, а не все связи сразу вдоль плоскости скольжения. Иллюстративно этот процесс можно уподобить перемещению складки по ковра. Пусть нам нужно сдвинуть большой тяжелый ковер. Если попытаться сдвинуть весь ковер целиком, то сопротивление будет слишком большим. Но можно сделать на ковре складку и передвигать ее. Складка перемещается легче, чем ковер в целом, а в результате весь ковер окажется сдвинутым.

Экспериментальное обнаружение и исследование дислокаций – дело последних десятилетий. Лишь в последнее время появились электронные микроскопы, позволяющие разрешить объекты размером в несколько ангстрем.

II

Эта уникальная фотография – коллективные дислокации в решетке – экспериментальный результат, полученный в Институте физики АН ГССР, украшает VIII том Большой Советской Энциклопедии. Один из выдающихся специалистов физики твердого тела, главный редактор журнала ФТТ, академик С. Н. Журков сказал: «За последние 20 лет я более яркого экспериментального наблюдения не видел».



Электронно-микроскопическое изображение коллективной дислокации.

Действительно, эта фотография могла бы служить хорошей эмблемой физики твердого тела в Грузии. Здесь интерес к этой науке зародился еще до войны. Физике твердого тела посвятил свою кандидатскую диссертацию Э.Л. Андроникашвили, впоследствии, в пятидесятых годах, будучи директором Института физики АН ГССР, давший магистральное направление этой науке, отвечая веянию времени и своим научным интересам.

III

«Мне не нравится эта физика твердого тела ... хотя я сам с этого начинал» – сказал великий Паули, раздраженный тогда отсутствием в теории физики твердого тела математической строгости и логической полноты. Если мог быть второй Паули – он бы не разделил неприязнь первого, так как благодаря ему, первому, удалось автоматически ликвидировать многие трудности старой теории, и физика твердого тела превратилась в быстро развивающуюся отрасль знания. На сегодняшний день ФТТ стало делом жизни для половины всех физиков мира. Для масштабов Грузии эта пропорция если и нарушена, то только в пользу ФТТ. Внутри самой ФТТ особое место заняла радиационная физика твердого тела. Большой надеждой и радостью для грузинских твердотельщиков был пуск ядерного реактора в 1959 году – этого современного аппарата воздействия на твердые тела, дающего возможность регулируемого введения в вещество различного вида дефектов структуры, вносящих изменения в комплекс свойств твердого тела. К радости примешалась и грусть осознания того, что вместе с ними не было человека, одобрявшего идею грузинского реактора – уже не было в живых академика И. В. Курчатова.

IV

Дав правильное направление экспериментальному поиску, Э. Л. Андроникашвили спустя два года после запуска реактора (1962 г.) уже докладывал результаты первых исследований на Международном Симпозиуме в Вене.



Академик Элевтер Андроникашвили.

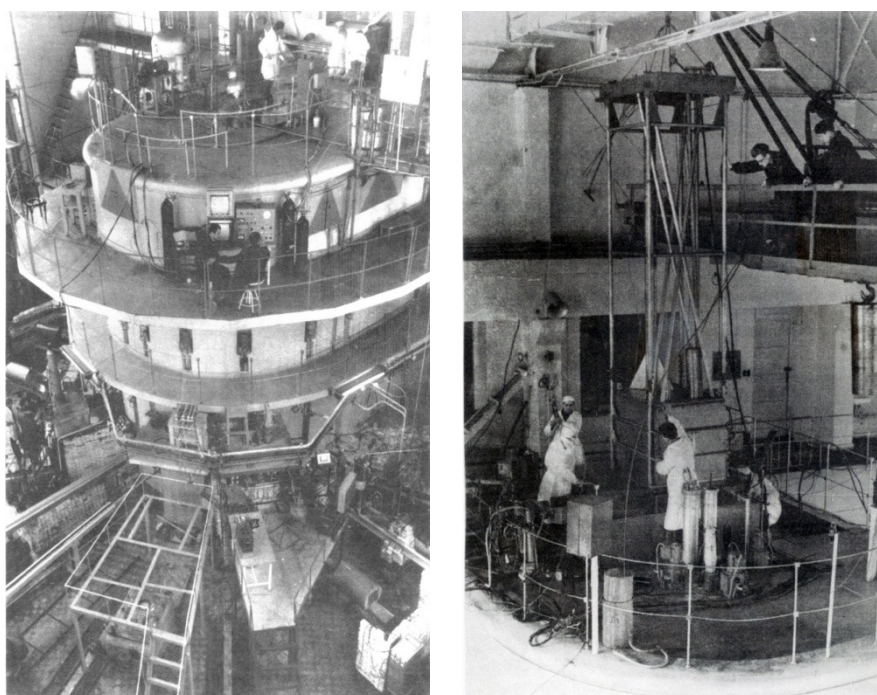
Основные положения этих работ, неожиданные и не до конца понятные в то время, с каждым днем находят все новое подтверждение в научной общественности и поныне являются предметом научных дискуссий и споров. Среди тех первых результатов были первые экспериментальные данные, наравне с данными харуельских физиков (Англия), о возможности радиационного образования дислокаций в твердых телах: при длительной нейтронной бомбардировке происходит пересыщение кристалла точечными дефектами и их конденсация – «точечные дефекты конвертируются в дислокации». Конденсационный механизм, как наиболее вероятный механизм радиационной генерации дислокаций, в те годы был предложен Э. Л. Андроникашвили. С тех пор все полученные новые результаты удается объяснить с помощью представлений о конденсации точечных дефектов – межузельных и вакансионных. Грузинскими физиками был также обнаружен сложный, немонотонный характер накопления структурных нарушений в решетке при облучении в реакторе. Теоретические вычисления подтвердили правильность основных выводов экспериментальных результатов. Когда экспериментальные результаты осмыслены теорией и становятся параметрами строгих уравнений или же, когда теория находит свое оправдание в эксперименте – это торжество физики. Физика и вместе с ней ФТТ еще не раз будут торжествовать в Грузии!

V

Те же годы являются годами становления и первых успехов радиационной физики твердого тела. Можно успокоиться и развить успех. Но наука – это познание нового и спокойствие в нем равносильно стоянию на месте. Развить успех не значит идти только в глубь открытого сегодня явления, в глубь частного, – через это явление надо идти к

другим явлениям в глубь мироздания; развитие успеха для беспокойных мужей науки – это новые задачи, ибо говоря словами Иоганна Бернулли, «ничто с такой силой не побуждает высокие умы к работе над обогащением знания, как постановка трудной и, в тоже время, полезной задачи».

Те же годы являются годами становления и первых успехов ... кабинет директора Института физики АН ГССР. Э. Л. Андроникашвили вызывал к себе молодых! Опытных, старших товарищей не стоило искать – их просто не было. То, что задумал директор, в Союзе еще никто не делал. Надо было начинать с нуля. В мире были один-два успешных случая, но были и случаи с аварийными взрывами. Директор задумал качественно изменить условия облучения кристаллов – получить в активной зоне реактора низкие температуры (имелось в виду 200 градусов ниже нуля), и поручить это дело молодым; молодым, ибо молодость отличается энтузиазмом и нестандартностью мышления.



Реактор Института физики АН Грузии: физический зал и верхняя площадка (идет загрузка в низкотемпературные вертикальные каналы).

Действительно, по истечению немногим более полугода эта задача была решена. Низкотемпературная петля грузинских физиков, вставляющаяся в реактор через горизонтальный канал, была к тому же безопасной – хладоносителем был выбран, охлажденный до температуры жидкого азота, газ гелий. Несколько позже к этому же решению пришли московские коллеги – физики Института Атомной Энергии АН СССР им. И. В. Курчатова.

Эти факты стали этапными в развитии физики твердого тела в нашей стране: дефекты структуры кристаллической решетки взаимодействуют друг с другом, происходит их аннигиляция (взаимоуничтожение) или же превращение в более сложные образования. С повышением температуры облучения убыстряются эти процессы и радиационные эффекты заметно ослабляются. Поэтому, понижение температуры облучения и исследование кристаллов при этих температурах обогащает спектр изучаемых дефектов, тем самым обогащает свойства веществ и дает возможность выявить

новые явления в природе конденсированных систем. Само существование эры космических исследований и реакторной энергетики наталкивает на мысль и об огромном практическом выходе этих задач. Сегодня интервал рабочих температур в каналах грузинского реактора доведен вплотную до температур абсолютного нуля (7 К). Это пока единственный известный и значимый результат в стране, занимающий достойное место среди тех единичных случаев, которые известны в мире.

VI

Правильная ориентация и своевременность поставленных задач, оригинальный подход к их решению, хорошая экспериментальная база – реактор с низкотемпературными точками в активной зоне и установки, позволяющие проводить эксперименты непосредственно под облучением, дистанционно, дали возможность грузинским физикам получить качественно новые результаты, вызывающие чисто научные интересы и имеющие прикладное значение. Все это вывело их в первые ряды в Союзе – Институт физики стал головным институтом по радиационной физике твердого тела. Директор Института академик АН ГССР. Э. Л. Андроникашвили - председатель проблемного Совета по радиационной физике твердого тела АН СССР.



Это здание специально построено (с учетом требований физических экспериментов) для Института физики АН Грузии в 1960 г. (архитектор Каха Джавахишвили).

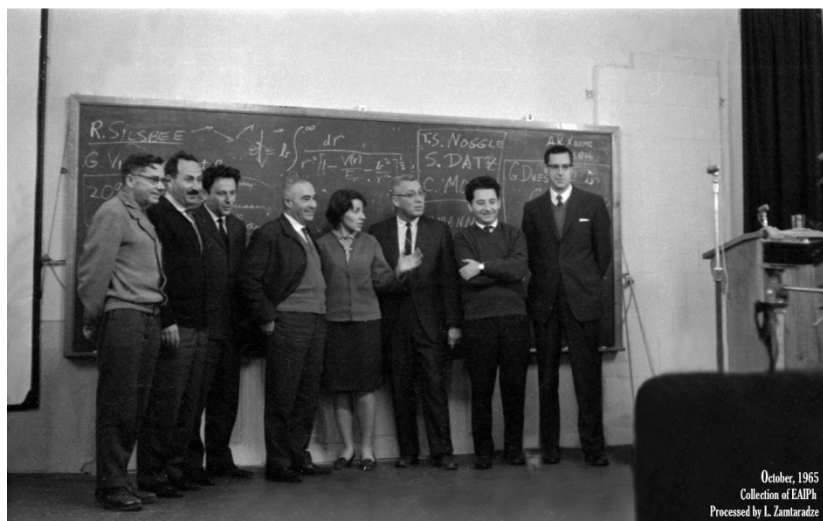
Кроме научных лабораторий на каждом этаже – обширные холлы, стены которых были окрашены по эскизам знаменитого Солико Вирсаладзе.

VII

Хорошо быть первым, но не единственным! Коллектив Института физики и его главный штаб по радиационной физике твердого тела – отдел низкотемпературного материаловедения – делают свой опыт достоянием других. Кроме непосредственной практической помощи, здесь почти каждый год организуются совещания на разных

уровнях по радиационной физике твердого тела. Результаты этих мероприятий чувствуются везде, где занимаются радиационной физикой твердого тела.

Имея ввиду достижения грузинских физиков, АН СССР и Государственный Комитет по использованию атомной энергии СССР поддержали идею Э. Л. Андроникашвили организовать в Грузии международную встречу видных ученых – специалистов по радиационным и другим дефектам в твердых телах. Такая встреча-школа впервые была организована еще в 1965 году в Телави и вторично в 1973 году в Тбилиси.



Участники телавской школы физиков: А. Н. Орлов, В. Л. Инденбом, В. М. Агранович, И. М. Лифшиц, В конце Ю. М. Каган и Дж. Виньярд (G. Vineyard).

Эти школы оказали заметное влияние на развитие новых направлений физики реальных кристаллов и поныне стимулируют многие исследования, ведущиеся в различных научных центрах Советского Союза. В этих форумах принимали участие такие авторитеты науки, как И. М. Лифшиц, Ю. М. Каган, Э. Л. Андроникашвили, Г. Р. Хуцишвили, Ч. Б. Лущик и др. Из зарубежных специалистов достаточно назвать имена Дж. Виньярда, А. Дамаска, М. Томпсона, Дж. Келлера – ученых, одними из первых систематизировавших весь тот огромный материал, который накопился с первых дней существования радиационной физики твердого тела.

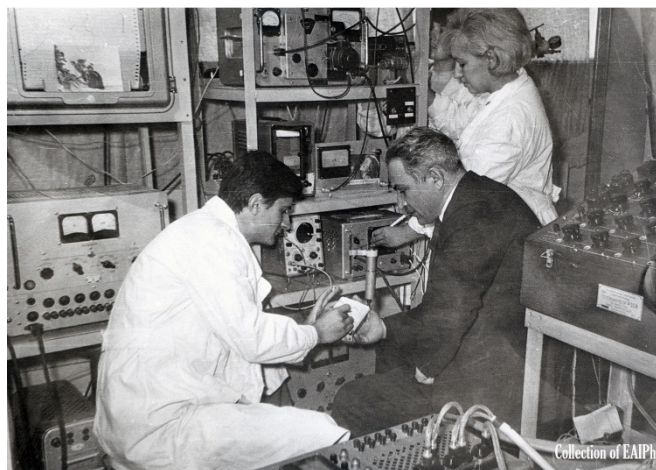
VIII

«Физика – это своего рода двуликий Янус». Эти слова академика Л.А. Арцимовича больше всего подходят к физике твердого тела – «с одной стороны – это наука с горящим взором, которая стремится проникнуть в глубь великих законов материального мира. С другой стороны – это фундамент новой техники, мастерская смелых технических идей, движущая сила непрерывного индустриального прогресса». Достаточно сказать, что научное обоснование полета человека в космос уже дано в «Началах» Ньютона, но человечество несколько столетий ждало осуществления этой возможности. Космическая техника, также, как и атомная энергетика, электроника, скоростной транспорт, плавучие лаборатории акустиков и геофизиков – всем им нужны материалы прочные и в тоже время достаточно пластичные, стойкие против коррозии и не боящиеся высоких и низких температур, способные работать в глубоком вакууме. Поэтому в физике твердого тела цель

научных исследований непрерывно переходит в последовательность технологических и конструктивных разработок; тем самым эта наука радикально влияет на уровень современной жизни и воистину является регулятором прогресса на сегодняшний день.

IX

Одним из ярких примеров превращения вчерашних результатов научных исследований в сегодняшнюю промышленную технологию является факт разработки процесса гидроэкструзии – выдавливание материала через матрицу из контейнера жидкостью высокого давления (физики вынуждены были создать машины, выдерживающие давление в несколько десятков атмосфер). Идея гидроэкструзии родилась на базе результатов лауреата Нобелевской премии П. Бриджмена и советского ученого, академика Л. Верещагина, согласно которым под всесторонним давлением пластичность – способность тела под действием приложенных к нему сил изменять свою форму не разрушаясь – у всех веществ существенно повышается. Этим методом удалось перевести металлические сплавы из хрупкого состояния в пластичное, затем в этом состоянии деформировать – в процессе выдавливание через матрицу, в принципе, можно получить детали любой формы. Это позволило успешно обрабатывать самые хрупкие, самые труднодеформируемые материалы – молибден, вольфрам, бериллий, хром и многие другие. После гидропрессования свойства материала оказываются неизмеримо лучше, чем после обработки по обычной технологии. Так, например, прочность молибдена после гидропрессования повышается в 2 – 3 раза, пластичность в 5 – 6 раз, а ударная вязкость в 10 – 20 раз.



Руководитель отдела низкотемпературного материаловедения проф. Илья Наскидашвили в лаборатории Владимира Шахназарова.

В Тбилиси, в Институте физики АН ГССР, в этот период ученые интенсивно изучали влияние радиации на прочностно-пластические свойства твердых тел. И вот здесь скрестились научные интересы коллектива Института физики высокого давления АН СССР во главе с академиком Л. Верещагиным и Институте физики АН ГССР – как изменяются свойства веществ при реакторном облучении, если их предварительно подвергнуть гидроэкструзии?

Как показали измерения грузинских физиков, прочность такого мягкого материала, как «крылатый металл» алюминий, после гидропрессования с последующим облучением в пять раз превосходит прочность облученного, но не подвергнувшегося предварительно

гидроэкструзии, алюминия. Чем больше увеличение прочности, тем больше возможностей уменьшить вес авиационных и ракетных конструкций. Зарубежные специалисты пристально следят за результатами этих многообещающих исследований – свидетельство тому те запросы, которые получены в Институте физики АН ГССР от ряда ведущих капиталистических стран.



Группа сотрудников отдела изкотемпературного материаловедения после очередного успеха.

Х

В различных элементах ядерного реактора используются сложные материалы. За время своей работы они подвергаются огромным дозам сложного излучения. Возникают многообразные и сложные материаловедческие проблемы радиационной устойчивости и радиационных изменений в конструктивных материалах и ядерном горючем, включая проблемы совместимости материалов. Поэтому чрезвычайно важным и актуальным является для развития ядерной индустрии исследование радиационной стойкости таких тугоплавких конструктивных материалов, какими являются бориды и карбиды. Эти материалы, созданные коллективом Института проблем материаловедения АН УССР под руководством вице-президента АН УССР Трефилова, проходят целый комплекс испытаний в лабораториях грузинских физиков. Оказалось, что, например, TiB_2 , который выявляет завидную радиационную стойкость при обычных реакторных температурах облучения, при понижении температуры облучения становится уже очень податливым к радиации – резко меняются «запраграммированные» в нем свойства.

Как при обычных, реакторных, так и при низких температурах облучения показал высокую радиационную устойчивость и подтвердил свою репутацию высококачественного конструктивного материала новый тип стали, созданный грузинскими учеными-металлургами.

XI

Начало семидесятых годов принесло новый успех радиационной физики твердого тела в Грузии. Грузинских физиков заинтересовал один из самых поразительных радиационных эффектов – потеря эластичности облученного вещества. Облучение кристаллов потоками нейтронов увеличивает их прочность – радиационные эффекты приводят к тому, что плоскости скольжения в кристалле оказываются блокированными –

передвижение дислокаций заторможено. В несколько раз увеличивая прочность вещества радиация, вместе с тем, делает его хрупким. Эффект изменения пластических свойств материала наглядно демонстрировался на выставке «Атомная энергия в США», показанной в Женеве. «Каждые несколько секунд – описывает этот факт лауреат Нобелевской премии Вигнер – легкий шарик попеременно бросали то в один, то в другой медный цилиндр. Оба цилиндра внешне выглядели одинаково, но отличались тем, что один из них был подвергнут облучению нейтронами в Ок-Риджском реакторе. Нормальный цилиндр при ударе о него шарика не издавал никакого звука, в то время, как облученный «пел», как камертон. Никакая холодная обработка меди не могла бы придать ей такой жесткости, какая была у облученного образца». Но, увеличивая жесткость материала, как сделать так, чтобы улучшить или хотя бы сохранить его пластичность? Э.Л. Андроникашвили предложил интересную идею – облучать кристаллы в механически напряженном состоянии.



**Отдел физики твердого тела. В центре
руководитель отдела – Никанор Политов.**

Одно механическое нагружение (в течение нескольких месяцев) увеличивает предельную деформацию (пластичность) на 60 %, а облучение увеличивает прочность, хотя и ухудшает пластические свойства тела. Совместное же воздействие механического нагружения и облучения должно было привести к новому материалу с улучшенными, комплексными свойствами. Действительно, облучение кристаллов в механически напряженном состоянии обеспечило повышение предельной деформации (пластичности) в три раза (по сравнению – с образцами, облучаемыми в свободном состоянии, без приложения механического напряжения) при одновременном увеличении прочности в два раза. Как показали исследования, это результат уменьшения «хаоса» в дефектообразовании – в напряженном кристалле под нейтронной бомбардировкой образуются дефекты определенного типа, которые располагаются упорядоченно. Изменяя степень упорядочения радиационных дефектов, можно получить материалы с разными заданными свойствами. Поэтому журнал «Природа», сообщая об этом открытии, классифицировал его как «путь получения новых материалов».

ХII

Особый интерес у грузинских физиков проявляется к гидридам переходных металлов – соединению металла с водородом. Регулируя количество водорода в них, можно резко и по разному изменять свойства этих веществ. Примечательно еще и то, что содержание водорода в ZrH, например, можно довести до $7 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, т.е. сконцентрировать в одном см^3 циркония больше водорода, чем в одном см^3 воды и получить отличный материал поглотителя и отражателя нейтронов для реакторной техники, отличный материал для ракетного топлива и т.д.

В каком же состоянии находится водород в кристалле? Как оказалось, водород не встраивается в ряды металлической (матричной) решетки, как обычная примесь, а выстраивает свою собственную подрешетку. При «нехватке» водорода пустующие узлы (вакансии) этой подрешетки тоже создают свою структуру – уникальный случай совместимости трех подрешеток в одном кристаллическом веществе. В Институте физики было установлено фазовое превращение в ZrH при низких температурах – структура водородной подрешетки оказалась легко изменяющейся при понижении температуры. Было наблюдено несколько новых фазовых структур водородной ситемы. И вот обнаружилось, что ядерным излучением можно управлять параметрами этих превращений – можно «диктовать» правила поведения в металле этому самому легкому элементу окружающего мира.

Открыть новые фазовые превращения сегодня – равносильно открытию нового материка, но физики твердотельщики находятся в более выгодном положении, чем наследники Колумба; – они (ФТТ) не только изучают естественные вещества, но и сами являются творцами новых соединений, новых веществ и тем самым являются творцами новых явлений!

ХIII

Твердое тело, на первый взгляд, олицетворение статичности и покоя, обладает большим внутренним динамизмом – находящиеся в узлах решетки атомы, связанные упругими силами, совершают непрерывные колебания возле своих положений равновесия. Это тепловое движение обуславливает обычную диффузию – процесс переноса примесных атомов или атомов основного вещества. Скорость диффузии с ростом температуры резко возрастает по экспоненциальному закону. Таким образом, вблизи абсолютного нуля, когда тепловое движение атомов в кристалле сильно ослабляется, скорость диффузии стремится к нулю, и явление диффузии не должно наблюдаться. Однако, в последние годы, теоретики предсказали, что при абсолютном нуле может появиться специфическая «квантовая диффузия», при которой диффузионные перемещения подчиняются иным, не «классическим», механизмам и закономерностям. Одной из систем, для которой предсказывалась квантовая диффузия, является водород, растворенный в металлах – те же гидриды.

Термин и само явление квантовой диффузии получило гражданство в Институте физики АН ГССР почти сразу же после появления на свет. Первые специальные семинары, организованные и руководимые Э. Л. Андроникашвили, ведущие к постановке и ясному представлению экспериментальных задач – приобщение к этому новому направлению в физике твердого тела. За рекордные сроки сооружаются новые экспериментальные

установки ... и весь этот порыв так своевремен и так подготовлен всей предыдущей работой, что приводит к еще одному триумфу физики в Грузии!

Своевременность включает здесь не только актуальность научного вопроса, но и возможности Института в целом и того коллектива, первые же эксперименты которого привели к открытию – наблюдалось резонансное поглощение и последующее излучение звуковой энергии в ниобии, содержащем водород. Получен эффект звукового лазера – при поглощении (запасении) определенной упругой энергии веществом стимулируется ее генерирование или усиление, и наружу высвечивается энергия еще большей интенсивности. Без квантовой миграции водорода в металле, при температуре жидкого гелия, не было бы этого эффекта.

XIV

Каждое открытое явление приводит к размышлениям ученых-практиков – как сделать его жизненно необходимым для человечества, частью индустриального прогресса. Также и этот, обнаруженный грузинскими физиками, эффект будоражит практические умы как у нас, так и за рубежом, а исследовательская работа продолжается, физики ставят все новые и новые эксперименты, ибо

«Много вопросов еще остается и многое надо выяснить, ежели мы к очевидности полной стремимся».

Лукреций

XV

ЭВМ в нашем веке сыграли революционную роль во многих областях человеческой деятельности. Они оказались эффективными и для решения некоторых сложных задач теории физики твердого тела, особенно вопросов, касающихся теории радиационных нарушений. Типичным примером радиационного воздействия является облучение кристалла потоком быстрых нейтронов в реакторе. Нейтрон, рассеиваясь на одном из атомов кристалла, передает ему часть кинетической энергии и количества движения. Возбужденный атом прорывается сквозь решетку, выталкивая другие атомы с их мест и оставляя за собой область повреждения. С теоретической точки зрения такой процесс надо рассматривать как сложную проблему многих тел. Аналитические методы здесь непригодны. Сегодня используются числовые способы расчета с помощью быстродействующих счетных машин. Тем самым, удастся смоделировать некоторые процессы, происходящие в кристалле на атомном уровне.

На этих кадрах процесс радиационного повреждения начинается с момента, когда все атомы находятся на своих нормальных позициях в решетке и все, кроме одного, находятся в покое. Этому единственному атому сообщается то или иное количество энергии в выбранном направлении – имитируется столкновение данного атома с частицей излучения. Затем наступает время быстродействующей счетной машины. Она интегрирует классическое уравнение движения для совокупности атомов и показывает, как передается энергия от первичного возбужденного атома к его соседям, какими путями развивается движение и как, наконец, оно затухает, заставляя атомы прийти в состояние покоя, образовав новую конфигурацию повреждения. Это кадры из фильма профессора Дж. Виньярда – результаты первых модельных представлений,

происходящих в кристалле радиационных нарушений на основании вычислений ЭВМ в Брукхейвенской национальной лаборатории (США).

В шестидесятых годах в Институте физики АН ГССР удалось смоделировать некоторые специфические процессы, происходящие в кристалле под облучением. В работах, которые были призваны пионерскими в отечественной науке, исследовано радиационное образование вакансионных комплексов, взаимодействие этих комплексов с другими дефектами, их рост и превращение в более сложные дефекты, которые уже можно исследовать экспериментально. Эти вычисления помогли точнее интерпретировать целый ряд экспериментальных результатов.

XVI

Здесь мы остановились на некоторых моментах успешного развития радиационной физики твердого тела в Грузии за почти 20-летнюю историю существования. Каждый успех – это венец тех исканий, сомнений, если хотите, мучительных раздумий, нисколько не уступающих дантевским; венец, иногда кажущихся мимолетными, удач ... , которые сопутствуют каждому исследователю. Каждый успех – это упорный труд большого коллектива. К этому надо добавить еще слова академика П.Л. Капицы «При большой коллективной работе режиссер стал необходим и в науке. Какие требования мы ставим перед ним? Главное требование то, что его роль должна быть творческой ..., он должен понимать смысл и цель решений научной работы и должен правильно оценивать творческие возможности исполнителей, распределять роли по талантливости и так расставить силы, чтобы все стороны решаемой проблемы развивались гармонично».

Часть вторая

I

Физика твердого тела это не только физика дефектов реальных кристаллов. Эта наука содержит еще такие фундаментальные главы, как физика фононов и магнонов, физика плазмонов и поляронов, физика экситонов. Эти волшебные частицы олицетворяют одну из основных концепций современной физики – дуализм волн и частиц

Современная физика, названная на заре нашего столетия квантовой механикой, выявляя новые частицы в кристаллах, раскрыла еще такие свойства элементарных частиц, которые непредставимы в классической физике. Квантовая механика открыла спин!

К середине двадцатых годов в физике накопилось множество странных фактов, для разгадки которых требовалось нечто новое. Затруднение устранялось, приписав электрону особое свойство, неизменно присущее ему в такой же степени, как заряд и масса. Это свойство состояло в том, что электрон обладает собственным моментом количества движения – спином и магнитным моментом, т.е. ведет себя как волчок и магнит. Как оказалось потом, эти свойства не являются исключительной особенностью электронов. Наряду с электронами, спином и магнитным моментом обладают также и протоны и даже нейтроны, совсем не имеющие заряда. Таким образом, свойства спина и магнитного момента присущи и атомному ядру.

Каждый атом представляет собой маленький ансамбль спинов и, в зависимости от количества и расположения спинов, атомы имеют или не имеют результирующий магнитный момент. Вещества, состоящие только из таких атомов, которые не имеют

результатирующего магнитного момента, диамагнитны. В парамагнитных веществах атомы обладают постоянным магнитным моментом, но в отсутствии внешнего магнитного поля эти моменты обычно ориентированы хаотически по всем направлениям и макроскопическая намагниченность отсутствует. Некоторые вещества обладают постоянной намагниченностью, даже в отсутствии внешнего магнитного поля. Они называются ферромагнетиками.

В магнетизме сегодня различают «ядерный магнетизм» и «электронный магнетизм». В первом случае кристалл представляется как ансамбль, состоящий из большого числа атомных ядер и изучаются их коллективные макроскопические магнитные свойства. В таком же аспекте «электронный магнетизм» предназначен для ансамблей электронов. Учение о магнетизме сумело связать поведение ядерных и электронных моментов со многими тонкими характеристиками вещества. Благодаря этому, исследование магнитной релаксации, магнитного резонанса и ядерной ориентации в твердых телах дают возможность получить сведения о структуре тел, о магнитной структуре ферро- и антиферромагнетиков, о внутрикристаллических полях, о фазовых переходах, об электронной структуре дефектов решетки. С другой стороны, получение поляризованных ядерных моментов представляет интерес для физики ядра и физики элементарных частиц.

II

Самый высокий уровень работ по магнетизму, проводимых в Институте физики АН ГССР, обусловлен в первую очередь оригинальными результатами члена-корреспондента АН ГССР профессора Г.Р. Хуцишвили.



Профессор Гиви Хуцишвили.

Г. Р. Хуцишвили является одним из первых, кто претворил в теорию идею диффузии ядерного спина для полного представления процессов ядерной магнитной релаксации и вынужденной динамической поляризации ядер.

В начальный момент времени на образец (неметаллический диамагнитный кристалл, содержащий магнитную примесь) наложено внешнее постоянное поле – в образце имеется одинаковое число ядерных спинов, направленных вдоль и против

внешнего поля или, как говорят физики, спиновая температура бесконечна. Время возвращения ядра в равновесие с решеткой (время релаксации), обусловленное магнитными ионами, пропорционально шестой степени расстояния от магнитного иона; ядра, расположенные вблизи этих примесных ионов, быстро приходят в равновесие с решеткой. С этим связано появление градиента спиновой температуры (вблизи магнитных ионов температура спинов равна температуре решетки, вдали от ионов она бесконечна), что и вызывает диффузию ядерных спинов: антипараллельные внешнему полю ядерные спины диффундируют к магнитным ионам, подойдя близко к магнитным ионам, часть ядерных спинов изменяет свое направление на обратное. Таким образом, равновесная ядерная намагниченность передается к далеким ядрам и устанавливается равновесие спинов во всем образце. Ядра основной решетки при диффузии спинов не передвигаются – диффундирует лишь избыток проекции спина ядра.

Аналогично обстоит дело в случае вынужденной динамической поляризации – ядра, расположенные вблизи магнитных ионов, очень быстро поляризуются после наложения на образец микроволнового поля и из-за возникшего градиента спиновой температуры эта поляризация распространяется к далеким ядрам, на весь образец. Учет спиновой диффузии совершенно меняет результаты, касающиеся ядерной магнитной релаксации и ядерной поляризации. Изначально задача была решена Г.Р. Хуцишвили без учета т.н. диффузионного барьера, позже эта теория была им же усовершенствована на случай диффузионного барьера. В этой гибкости теории Г.Р. Хуцишвили, включающей в себя способность к усовершенствованию – и сила ее, так как «теория, которую нельзя усовершенствовать, окажется полностью несостоятельной при первой же неудаче».

Кроме «внутреннего совершенства» теория должна проверяться «внешними подтверждениями» (Эйнштейн): полученные Г. Р. Хуцишвили результаты температурной, полевой и концентрационной зависимости времени релаксации ядер получили широкий отклик и являются основополагающими при интерпретации экспериментальных данных.

III

Фундаментальность решаемых Г.Р. Хуцишвили задач по магнитной релаксации ядер и по ядерной поляризации сделали его одним из крупнейших ученых в этой области науки: Г. Р. Хуцишвили является одним из авторов метода поляризации ферромагнитных атомов. Согласно этому методу, для поляризации ядер достаточно приложить к охлажденному до сверхнизких температур ферромагнетику поле, превышающее поле насыщения.

В 1965 году Г.Р. Хуцишвили с учениками показал, что в полуметалле в сильных магнитных полях вероятность релаксации ядра является осциллирующей функцией поля.

Еще в начале шестидесятых годов в предисловии к русскому изданию своей монографии выдающийся специалист по магнетизму французский профессор А. Абрагам писал: «Нет необходимости напоминать советским читателям о важном вкладе советских ученых в дело изучения магнитного резонанса ... превосходные работы А. М. Прохорова и Г. Н. Басова по квантовым усилителям и генераторам, теоретические работы М. Я. Азбеля и И. М. Лифшица по магнитному резонансу в металлах, Г. Р. Хуцишвили по релаксации – известны всем физикам, работающим в области магнитного резонанса».



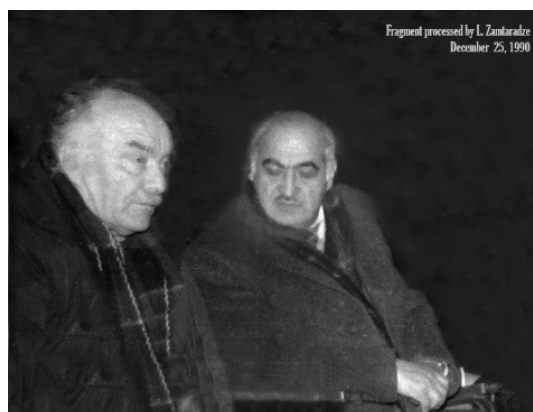
Министр Франции по науке, атомной энергии и освоения космоса господин Робер Галлей (Robert Galley) в Иституте физики.

«Ядерный магнетизм» и «электронный магнетизм» это бурно развивающиеся области науки физики твердого тела, и, чтобы быть на переднем краю, кроме всех достоинств физика-теоретика, надо еще иметь стремительную ориентацию и темп в работе. Сегодня здесь, как нигде, много случаев, когда один и тот же эффект открывается в разных физических центрах одновременно; причина этому в одной из наиболее замечательной особенности магнетизма – тесной связи теории и эксперимента, «не оставляющей места как для теории, которая не может быть проверена соответствующим экспериментом, так и эксперимента, не имеющего хорошо обоснованной теоретической интерпретации».

IV

Один факт содействия теории эксперименту, а в итоге достижение научной истины.

В университетской лаборатории, руководимой член-корреспондентом АН ГССР Т. Санадзе, был обнаружен новый эффект – воздействуя импульсным электромагнитным полемна предварительно упорядоченные постоянным полем электронные спины, в спектре поглощенной энергии, наряду с однимождаемым провалом, сопутствующим импульсу – после снятия импульсанаблюдалось несколько новых провалов.



Академики Леван Буишвили и Тенгиз Санадзе.

Закономерность этого явления была объяснена и теоретически обоснована Г. Р. Хуцишвили – раскрылось специфичное взаимодействие электронов с определенными ядрами. Действительно, «теория – обаятельная мать тяжелого эксперимента». С помощью теории происходит введение новых фактов в сложившуюся ранее единую картину природы.

V

Сегодня наряду со знаменитыми школами грузинских математиков, психологов, физиологов – можно говорить и о грузинской школе физиков. Залог тому установившийся успех в научной общественности фундаментальных исследований Э. Л. Андроникашвили и его учеников, фундаментальность и привлекательная строгость теоретических установок Г. Р. Хуцишвили и его учеников Грузинская школа физиков интернациональна (интернационализм не только политическое и социальное кредо, но и гарантия научного прогресса. Свидетельство тому – поразительные годы создания квантовой механики!); едина в своем поиске; одержима в «пиковых» ситуациях; флегматична в раздумии; заодно генерирует тот своеобразный юмор, который так характерен для всех физиков мира.

1976 г.

Сорок лет спустя

Автор должен признаться, что в то время ФТТ в Институте физики АН Грузии была представлена более разносторонно, чем это отражено в «сценарии». Кроме отделов физики твердого тела и низкотемпературного материаловедения, различные свойства твердого тела успешно исследовались в отделах теоретической физики, магнитного резонанса, физики низких температур и прикладной ядерной физики.

Исторические преобразования в политической и социальной жизни общества на грани 20-го и 21-го веков резко ухудшилось состояние науки во многих странах, в том числе и в Грузии. Уменьшилось число ведущих специалистов и сузился фронт исследований. Стало необходимым спасение оставшегося интеллекта и его сохранение. Представители ФТТ из указанных отделов сегодня объединены в Отдел физики конденсированных сред (руководитель – академик Гия Джапаридзе) Института физики им. Э. Л. Андроникашвили (EAPh). Капитал этих ученых – солидный возраст и результаты незаурядных изысканий. Они максимально мобилизуют свои силы и, на базе бесценного опыта, стараются в сегодняшних условиях вести активную и целенаправленную исследовательскую работу и как итог – EAPh все еще фигурирует в престижных научных изданиях... .

Напомним, что Институт в свои лучшие годы был молодым. «Альма матер» подавляющего большинства ученых был физический факультет Тбилисского Государственного университета. Безусловно, возрождение и успех EAPh должен быть связан с появлением нового молодого поколения физиков в его лабораториях.

2016 г.

P.S. В период подготовки к публикации данной статьи было решено поместить в текст иллюстративный материал. Выполнение этой работы вместе с общим дизайном, взяла на себя, как и прежде (см. публикации в Nano Studies, 2014, 9, 163-168 и 2015, 11, 225-228) госпожа Лия Замтарадзе, что очень помогло автору и значительно обогатило представленный материал. В процессе отбора тщательно обрабатывался каждый снимок, в результате чего они приобрели новую жизнь.

Не обошлось также без острых дискуссий, предоставляющих, в ряде случаев, автору возможность взглянуть на вещь с иного ракурса

Глубокая благодарность этому неутомимому человеку за бескорыстный труд.

**ჟურნალ "Nano Studies"-ის რედაქტორს
ბატონ ლევან ჩხარტიშვილს**

ბატონო ლევან,

ვიცი რა თქვენი კეთილი დამოკიდებულება იმ მასალისადმი, რომელიც მეცნიერების ისტორიას ეძღვნება (რაც პირადად მაქვს გამოცდილი), გიგზავნით კიდევ ერთ თხზულებას გაცნობისა და შეფასებისთვის – რამდენად მისაღებია იგი თქვენი ჟურნალისთვის.

ეს მასალა გაცილებით ადრე შეიქმნა, ვიდრე ჩემი ის სამიოდე სტატია ისტორიული დანიშნულებისა, რომელიც "Nano Studies"-ში გამოქვეყნდა. ასეთი თავშეკავება ამ თხზულების პუბლიკაციის მიმართ შეიძლება აიხსნას მისი შექმნის ისტორიითა და არცთუ გამოკვეთილი ჟანრით.

1976 წლის ერთ დღეს საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ფიზიკის ინსტიტუტის დირექტორმა ბატონმა ელევთერ ანდრონიკაშვილმა დამავალა დამეწერა კინოსცენარი ინსტიტუტში მიმდინარე კვლევებზე მყარ სხეულებში: „ნინა როინიშვილს ელემენტარულ ნაწილაკებზე ვთხოვე სცენარის დაწერა, და მყარსხეულებს – შენ გავალებო; თანაც ხუციშვილიც არ დაივიწყო“, ანუ მარტო ექსპერიმენტით არ შემოიფარგლო. ბატონი გივი ხუციშვილი – დიდებული მეცნიერი და პიროვნება, მოგეხსენებათ.

ჩემი ემოციები ამ დავალების მიმართ სხვაგან მაქვს აღწერილი და აკადემიურ ჟურნალს ავაცილებ მათ. ერთს დავძენ მხოლოდ. ორ კვირაში (როგორც თავად ბატონმა ელევთერმა მომიხაზა) არადა ორჯერ ორ კვირაში შევქმენი ის, რაც აქ წარმოვადგინე. მთავარი ისაა, რომ უკვე არავინ მეკითხება საქმის ვითარებას; არც კინომუშაკები ჩანან თავისი აპარატურით ინსტიტუტის დერეფნებში. თითქოს არც დავალება ყოფილა ეტყობა, რაღაც შეიცვალა ზემოთ (დირექტორის კაბინეტი ხომ ბოლო სართულზე იყო ინსტიტუტში), თორემ საქმე მე რომ ჩამეშალა, ვინ დამტოვებდა მშვიდად?!

ბოლოს, კოლეგების რჩევით, თხზულება დამკვეთს, ანუ დირექტორს ჩავაბარე. ორ დღეში დააბრუნა შემდეგი წარწერით: «Блестящая статья, но мало имен. Чересчур часто упоминаюсь я. Ведь это не юбилейная статья !!! Как сценарий многословно и не конкретно. Трудно построить зрительный ряд. Обязательно напечатать в "მეცნიერება და ტექნიკა"».

«Блестящая статья»-ის გარდა ყველაფერს ვეთანხმები ამ შენიშვნაში: «мало имен» ... ასეც მქონდა ჩაფიქრებული. თხზულებაში ორი პოლუსია: ერთი – ელევთერ ანდრონიკაშვილის, ბრწყინვალე ექსპერიმენტატორისა და მეცნიერების ორგანიზატორის და მეორე – გივი ხუციშვილის, ბრწყინვალე თეორეტიკოსის.

«Как сценарий многословно и не конкретно» – ღმერთო დიდებულო, რა თქმა უნდა! პირველივე გვერდიდან ავცდი სცენარის კანონებს. მაშინდელ ფიზიკის ინსტიტუტში მყარი სხეულების ფიზიკა ფართოდ იყო წარმოდგენილი და ყველაფერს უნდა გავცნობოდი, ხმამაღლა რაიმე რომ მეთქვა. მისხალ-მისხალ ვაგროვებდი ცოდნას. აი, ამის შემდეგ კი დავეწერდი სცენარს, თუ საჭირო იქნებოდა. ამიტომაც სათაურის ქვემოთ მიწერილი მქონდა (материал к сценарию).

დაბოლოს: «Блестящая статья»-ის კი ნაღდად არ ვეთანხმებოდი – სათანადოდ შეკრული არ იყო მასალა და იმიტომ. მაგრამ რაღაც მოეწონა და იმის გარჩევას აღარ შევუდგები აქ, თუ რა მოეწონა.

ბატონო ლევან, აი, ეს არის და ეს. აღსარებასავით ამოვთქვი ყველაფერი. აწი თქვენი გადასაწყვეტია ამ თხზულების ბედი. ცხადია, "Nano Studies"-ის ინტერესებიდან გამომდინარე უნდა ვიმოქმედოთ ყველამ, როგორც ჟურნალის მესვეურებმა, ისე – ავტორებმა.

"მეცნიერება და ტექნიკა"-ში კი არ მივსულვარ. იქ ყველაფერი ქართულად იბეჭდებოდა იმხანად. ქართულად თარგმნას ქართულად დაწერა სჯობდა. ეს კი ახალ ხილვებთან და განცდებთან მიმიყვანდა და თავი ავარიდე.

პატივისცემით,

ვახტანგ კვაჭაძე

ISSN 1987-8826