

Національна академія наук України



V Наукова конференція

НАНОРОЗМІРНІ
СИСТЕМИ:
БУДОВА,
ВЛАСТИВОСТІ,
ТЕХНОЛОГІЇ

Київ, 1 – 2 грудня 2016 р.

Національна академія наук України



ТЕЗИ

V Наукової конференції
«Нанорозмірні системи:
будова, властивості, технології»

НАНСИС-2016

1–2 грудня 2016 р.
Київ, Україна

ББК 30.3я43+34.39я43
Н 25
УДК [620.22:539.2+621.762](082)

Рецензент:

акад. НАН України *В. Д. Походенко*

Редакційна колегія:

*А. Г. Наумовець (голова), С. А. Беспалов, О. Є. Беляєв, М. С. Бродин,
Л. А. Булавін, В. М. Воєводін, С. Л. Гнатченко, О. М. Івасишин,
М. Т. Картель, С. В. Комісаренко, В. Г. Кошечко, С. І. Кучук-Яценко,
І. А. Мальчевський, В. І. Пехньо, В. В. Скороход, В. А. Татаренко (відповідальний секретар),
В. М. Уваров (заступник голови), З. Р. Ульберг, В. Ф. Чехун*

Н 25 Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології (НАНСИС-2016): Тези V
Наук. конф. (Київ, 1–2 грудня 2016 р.) / редкол.: А. Г. Наумовець [та ін.]. — Київ, 2016.
— XX с. + 164 с.: іл.

ISBN 978-966-02-8015-1

У збірнику представлено матеріали V Наукової конференції «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології (НАНСИС-2016)», яку було проведено 1–2 грудня 2016 року в Національній академії наук України. Наведено основні результати теоретичних і експериментальних досліджень будови і властивостей нанорозмірних систем, розмірних ефектів і самоорганізації наноструктур, розробки методів одержання металів, сплавів, кераміки, композитів і напівпровідникових систем у наноструктурованому стані, вуглецевих наноматеріалів, плівок, покриттів і поверхневих наносистем, біофункціональних наноматеріалів і систем медико-біологічного призначення, супрамолекулярних структур, аерогелів і колоїдних систем, технологій виготовлення матеріалів на їх основі, а також методів діагностики, атестації та моделювання наномасштабних систем.

Для фахівців у галузі наноструктурного матеріалознавства, наноелектрохімії, мікро- і наноелектроніки, наноелектромеханіки та мікротехніки; може бути корисним викладачам, аспірантам і студентам за спеціальністю «наноматеріали та нанотехнології».

УДК [620.22:539.2+621.762](082)
ББК 30.3я43+34.39я43

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

НАНОРОЗМІРНІ СИСТЕМИ: БУДОВА, ВЛАСТИВОСТІ, ТЕХНОЛОГІЇ (НАНСИС-2016)

Тези V Наукової конференції (Київ, 1–2 грудня 2016 р.)

Відповідальний за випуск *С. А. Беспалов*
Науковий редактор *В. А. Татаренко*
Технічний редактор *Д. С. Леонов*
Художній редактор *І. О. Головашич*
Комп'ютерна верстка *Д. С. Леонов*

Підписано до друку 31.10.2016. Формат 70×108/16. Гарнітура Times New Roman. Папір офсетний. Друк різнографічний.
Ум. друк. арк. 11,49. Уч.-вид. арк. 11,92.
Тираж 300 прим. Заказ № 23-16.

ТОВ «ТІМ-СЕРВІС»
(Свідоцтво А00 № 016962 від 11.11.1998 р.)
03190, м. Київ, вул. Баумана, 7/2

ISBN 978-966-02-8015-1

© Національна академія наук України, 2016

Шановні учасники і гості конференції!

Конференція проводиться за ініціативи Національної академії наук України з метою координації досліджень і обміну інформацією про новітні досягнення в галузі вивчення, отримання та застосування нанорозмірних систем і наноматеріалів. Конференція уможливить обговорити нові результати і охопить найважливіші аспекти даної проблеми: фундаментальні і прикладні.

ТЕМАТИКА КОНФЕРЕНЦІЇ

1. Структура та властивості нанорозмірних систем.
2. Розмірні ефекти та самоорганізація наноструктур.
3. Метали, сплави, кераміка та композиційні матеріали в наноструктурному стані.
4. Напівпровідникові наносистеми та наноструктури.
5. Вуглецеві наноматеріали.
6. Плівки, покриття та поверхневі наносистеми.
7. Біофункціональні наноматеріали, наносистеми в біології та медицині.
8. Супрамолекулярні структури, аерогелі, колоїдні системи.
9. Діагностика і моделювання наноструктур та нанорозмірних систем.
10. Технології отримання наноматеріалів.

ОРГАНІЗАТОР

Національна академія наук України

ПРОГРАМНИЙ КОМІТЕТ

Наумовець А.Г.	голова, Президія НАН України
Кошечко В.Г.	Президія НАН України
Походенко В.Д.	Президія НАН України
Беляєв О.Є.	Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
Бродин М.С.	Інститут фізики НАН України
Булавін Л.А.	Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
Воеводін В.М.	Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України
Гнатченко С.Л.	Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України
Івасишин О.М.	Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України
Картель М.Т.	Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України
Комісаренко С.В.	Інститут біохімії ім. О.В. Палладіна НАН України
Кучук-Яценко С.І.	Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України
Пехньо В.І.	Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України
Скороход В.В.	Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України
Чехун В.Ф.	Інститут експериментальної патології, онкології та радіобіології ім. Р.Є. Кавецького НАН України
Уваров В.М.	Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України
Ульберг З.Р.	Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України
Мальчевський І.А.	Президія НАН України
Беспалов С.А.	Президія НАН України

ОРГАНІЗАЦІЙНИЙ КОМІТЕТ

Уваров В.М.	голова, Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України
Беспалов С.А.	учений секретар конференції, Президія НАН України
Білоус А.Г.	Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України
Влайков Г.Г.	Технічний центр НАН України
Горбик П.П.	Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України
Кладько В.П.	Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
Константинова Т.Є.	Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України
Кучмій С.Я.	Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України
Марченко О.А.	Інститут фізики НАН України
Платонов О.Д.	Центр практичної інформатики НАН України
Порошин В.М.	Інститут фізики НАН України
Прокопенко В.А.	Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України
Рагуля А.В.	Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

ПРОГРАМА

V Наукової конференції
«Нанорозмірні системи:
будова, властивості, технології»

НАНСИС–2016

1–2 грудня 2016 р.

ПЛЕНАРНІ ТА УСНІ ДОПОВІДІ

1 грудня

Відкриття конференції

Співголови

А. Г. НАУМОВЕЦЬ, В. Д. ПОХОДЕНКО

- | | | |
|-------------|------------|--|
| 9.00–9.10 | | Вступне слово
<u>А. Г. НАУМОВЕЦЬ</u> |
| 9.10–9.40 | П-1 | Результати нещодавніх досліджень і розробок НАН України в галузі наноматеріалів
<u>А. Г. НАУМОВЕЦЬ, В. М. УВАРОВ</u> |
| 9.40–10.10 | П-2 | Визначення умов деградації наноструктури при зварюванні ODS-сплавів
<u>К. А. ЮЩЕНКО, Б. О. ЗАДЕРІЙ, І. С. ГАХ, Т. М. КУШНАРЬОВА, В. Є. МАЗУРАК, Г. В. ЗВЯГІНЦЕВА</u> |
| 10.10–10.40 | П-3 | Нанотехнології в медицині: проблеми та перспективи
<u>В. Ф. ЧЕХУН</u> |

10.40–11.10

Перерва–кава

Співголови

В. Ф. ЧЕХУН, К. А. ЮЩЕНКО

- | | | |
|-------------|------------|---|
| 11.10–11.30 | У-1 | Наноструктурная инженерия и предельное упрочнение материалов
<u>С. А. ФИРСТОВ, Т. Г. РОГУЛЬ, О. А. ШУТ</u> |
| 11.30–11.50 | У-2 | Модульовані наноструктури та критичні явища
<u>В. Ф. КЛЕПІКОВ</u> |
| 11.50–12.10 | У-3 | Calixarene based nanostructures for material and life science
<u>V. I. KALCHENKO</u> |
| 12.10–12.30 | У-4 | Синтез та властивості нових супрамолекулярних і композиційних наноструктур, поглинаючих надвисокочастотне електромагнітне і нейтронне випромінювання
<u>П. П. ГОРБИК</u> |
| 12.30–12.50 | У-5 | Формирование наноструктуры в Ti–Nb-сплаве при деформации в условиях высоких давлений. Новые дефекты мезоуровня
<u>Т. Е. КОНСТАНТИНОВА, В. А. БЕЛОШЕНКО, В. Н. ВАРЮХИН, В. А. ГЛАЗУНОВА, В. В. БУРХОВЕЦКИЙ</u> |
| 12.50–13.10 | У-6 | Магнітні властивості суперферомагнітного стану плівки з перпендикулярною анізотропією
<u>С. М. РЯБЧЕНКО, М. М. КУЛИК, В. М. КАЛИТА</u> |

13.10–14.00

Обідня перерва

Співголови

С. О. ФІРСТОВ, Т. Є. КОНСТАНТИНОВА

- | | | |
|-------------|------------|---|
| 14.00–14.20 | У-7 | Оптические наноккомпозиты на основе ионных жидких кристаллов с наночастицами металлов и полупроводников
<u>Т. А. МИРНАЯ, Г. Г. ЯРЕМЧУК, В. Н. АСАУЛА, Г. В. КЛИМУШЕВА</u> |
| 14.20–14.40 | У-8 | Властивості графенових флейків, одержаних ультразвуковою обробкою графіту
<u>В. О. ЮХИМЧУК, М. Я. ВАЛАХ, О. М. ГРЕЩУК, Р. Н. АРІФ, А. Г. РОЖИН, М. Я. СКОРИК</u> |

- 14.40–15.00 У-9 **Наноккомпозиты полианилина с дисульфидами молибдена и вольфрама как перспективные электроды для литиевых аккумуляторов и суперконденсаторов**
О. А. КОЗАРЕНКО, О. Ю. ПОСУДИЕВСКИЙ, В. Г. КОШЕЧКО, В. Д. ПОХОДЕНКО
- 15.00–15.20 У-10 **Спектральні прояви взаємодії між біоорганічними молекулами та оксидом графену при кімнатних та кріогенних температурах**
В. О. КАРАЧЕВЦЕВ, О. Ю. ІВАНОВ, В. О. ВАЛЕЕВ, В. С. ЛЕОНТЬЄВ, М. В. КАРАЧЕВЦЕВ
- 15.20–15.40 У-11 **Халконвмісні калікс[4]арени — нанорозмірні модулятори поляризації мембран мітохондрій**
Л. Г. БАБІЧ, С. Г. ШЛИКОВ, А. М. КУШНАРЬОВА, О. А. ЄСИПЕНКО
- 15.40–16.00 У-12 **Використання аналітичних методів на пучках іонів для дослідження покриттів із високоентропійних сплавів**
В. В. ЛЕВЕНЕЦЬ, О. Ю. ЛОНІН, О. П. ОМЕЛЬНИК, А. О. ЩУР, А. А. АНДРЕЄВ, В. Ф. ГОРБАНЬ

16.00–16.20

Перерва–кава

Співголови

В. О. КАРАЧЕВЦЕВ, Т. А. МИРНА

- 16.20–16.40 У-13 **(Ti, Nb, V, Cr)–Al–(C, N) MAX-phases-based multifunctional materials: preparation, structure and properties**
T. A. PRIKHNA, T. V. BASYUK, V. B. SVERDUN, O. P. OSTASH, A. D. IVASYSHIN, M. V. KARPETS, T. CABIOCH, P. CHARTIER, A. G. KASTORNOV, V. T. VARCHENKO, V. E. MOSHCHIL, A. P. SHAPOVALOV, L. JAVORSKA, A. KALINKA, J. CYBORŃ, S. N. DUB, Y. D. FILATOV, V. V. KOVYLAEV, L. I. CHIRKO, Y. V. CHAYKOVSKIY, A. A. OSADCHIY, D. V. SOKALUK, V. N. TKACH, A. V. STAROSTINA
- 16.40–17.00 У-14 **Новые перспективные свойства графеноподобных дихалькогенидов d-переходных металлов**
Л. М. КУЛИКОВ
- 17.00–17.20 У-15 **Магнітна динаміка мезоскопічних систем**
В. О. ГОЛУБ
- 17.20–17.40 У-16 **Влияние термообработки в воздушной среде на оптические свойства застывших плазов EuSe и EuIn₂Se₄ в NaCl–KCl**
Л. Ф. КОШКИНА
- 17.40–18.00 У-17 **Нові можливості багатопараметричної фазоваріаційної діагностики наносистем**
С. В. ДМІТРІЄВ, В. Б. МОЛОДКІН, М. Г. ТОЛМАЧОВ, О. С. СКАКУНОВА, С. В. ЛІЗУНОВА, Р. В. ЛЕХНЯК, К. В. ФУЗІК, Г. О. ВЕЛІХОВСЬКИЙ, О. П. ВАСЬКЕВИЧ, В. В. ЛІЗУНОВ, А. А. КАТАСОНОВ

9.00–18.00

Стендові доповіді. Секції 1–4

2 грудня

Співголови

В. М. УВАРОВ, П. П. ГОРБИК

- 9.00–9.30 П-4 **Калікс[4]арени як супрамолекулярні ефектори АТР-гідролізних систем гладеньком'язових клітин**
С. О. КОСТЕРІН, В. І. КАЛЬЧЕНКО
- 9.30–10.00 П-5 **Ферромагнітні наноматеріали: синтез та властивості**
А. Г. БІЛОУС, К. Д. СОЛОВІЙОВА, С. О. СОЛОПАН, О. В. ЄЛЕНІЧ, Ю. Ю. ШЛАПА, О. І. ТОВСТОЛИТКІН

10.00–10.30 П-6 **Models of qubit entanglement and dynamics in disordered meso- and nanoenvironments**
L. PASTUR

10.30–11.00 **Перерва–кава**

Співголови

A. Г. БІЛОУС, Л. А. ПАСТУР

11.00–11.20 У-18 **Giant thermoelectric power of ferromagnetic nanocomposites $\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ in magnetic field**
G. V. LASHKAREV, M. V. RADCHENKO, M. E. BUGAIOVA,
A. YE. BAIBARA1, W. KNOFF, T. STORY, L. A. KRUSHYNSKAYA,
Y. A. STELMAKH

11.20–11.40 У-19 **Spin-current resonances in magnetically inhomogeneous low-dimensional conducting systems**
O. V. CHARKINA, A. N. KALINENKO, A. I. KOPELIOVICH, P. V. PYSHKIN,
A. V. YANOVSKY

11.40–12.00 У-20 **Наноинжиниринг ансамблей наночастиц металлов и полупроводников**
Н. А. МАТВЕЕВСКАЯ, Т. Г. БЕЙНИК, Н. В. БОНДАРЬ

12.00–12.20 У-21 **Структура твердофазних з'єднань жароміцних сплавів, одержаних з використанням наноструктурованих присадкових матеріалів**
С. І. КУЧУК-ЯЦЕНКО, І. В. ЗЯХОР, М. С. ЗАВЕРТАННИЙ,
А. О. НАКОНЕЧНИЙ

12.20–12.40 У-22 **Активовані вуглецеві волокнисті наноструктурні матеріали медичного призначення**
І. В. УВАРОВА, В. П. СЕРГЄСВ, О. В. ЩЕРБИЦЬКА, В. Д. КЛІПОВ

12.40–13.00 У-23 **Концепція виготовлення анізотропних наноструктурованих магнетів зі сплавів РЗМ–ІІМ**
І. І. БУЛИК

13.00–14.00 **Обідня перерва**

Співголови

І. В. УВАРОВА, Г. В. ЛАШКАРЬОВ

14.00–14.20 У-24 **Optimal thermoelectric performance of nanodevices based on single wall carbon nanotubes and single molecule transistors**
Yu. D. ZUBOV, O. A. ILINSKAYA, I. V. KRIVE

14.20–14.40 У-25 **Антиоксидантний, протизапальний та метаболічний ефекти введення наночасток діоксиду церію при експериментальній пневмонії у щурів**
В. Е. ДОСЕНКО, В. І. ПОРТНИЧЕНКО, З. О. СЕРЕБРОВСЬКА,
А. В. ДОРОВСЬКИХ, А. М. ШИШ, С. І. ПАВЛОВИЧ, А. М. СИДОРЕНКО,
М. Г. КОЛЧЕВА, В. С. ЛИСЕНКО, В. А. ТЬОРТИХ, Ю. Н. БОЛЬБУХ

14.40–15.00 У-26 **ЕПР-діагностика кровоспинних препаратів на основі полісахаридів**
А. А. КОНЧИЦЬ, Б. Д. ШАНІНА, І. Б. ЯНЧУК, С. В. КРАСНОВИД

15.00–15.20 У-27 **Нанокристаллические оксидные порошки для микроструктурного проектирования материалов**
Е. В. ДУДНИК, С. Н. ЛАКИЗА, В. В. ЦУКРЕНКО, Я. С. ТИЩЕНКО,
А. К. РУБАН, В. П. РЕДЬКО

15.20–15.40 У-28 **Образование вихрей и складок в деформируемом материале при винтовой экструзии**
Я. Е. БЕЙГЕЛЬЗИМЕР, Р. Ю. КУЛАГИН, А. А. ДАВИДЕНКО

15.40–16.00 У-29 **New quasi-atomic nanoheterostructures: superatoms and excitonic quasi-molecules**
S. I. POKUTNYI, P. P. GORBYK, WLODZIMIERZ SALEJDA, DOMINIQUE
PERSANO ADORNO

16.00–16.20

Перерва–кава

Співголови

С. І. ПОКУТНИЙ, Є. С. СИРКИН

16.20–16.40 У-30 Two-phase equilibrium states in two-component nanoparticles: size, depletion and hysteresis effects

A. S. SHIRINYAN, Y. S. BILOGORODSKYY, G. WILDE, V. A. MAKARA

16.40–17.00 У-31 Дослідження кінетики десорбції кверцетину з полімерних матриць на основі альгінату натрію

Л. А. ОРЕЛ, С. І. СИНЕЛЬНИКОВ, Л. В. КОБРИНА, С. В. РЯБОВ

17.00–17.20 У-32 Туннелирование через квантовые точки в барьере гетероструктуры сверхпроводник-полупроводник-сверхпроводник

А. П. ШАПОВАЛОВ, Т. А. ПРИХНА, В. Е. ШАТЕРНИК, А. Ю. СУВОРОВ, Н. А. СКОРИК, В. И. БОНДАРЧУК, М. А. БЕЛОГОЛОВСКИЙ

17.20–17.40 У-33 Діагностика самоорганізації конденсованих середовищ методами радіоспектроскопії

В. В. ТРАЧЕВСЬКИЙ

17.40–18.00 У-34 Применение резонансной дифракции на решётках с тонким диэлектрическим слоем для определения оптических свойств покрытий

И. С. СПЕВАК, В. К. ГАВРИКОВ, М. А. ТИМЧЕНКО, А. В. КАЦ

9.00–18.00

Стендові доповіді. Секції 5–10

18.00

Прийняття рішення

Закриття конференції

СТЕНДОВІ ДОПОВІДІ

1 грудня

СЕКЦІЯ 1. Структура та властивості нанорозмірних систем

C1-1 Наноструктури в процесах нанохімічних і мікробіологічних трансформацій та поділу залізооксидносилікатних рудних матеріалів (ЗСРМ)

В. О. ОЛІЙНИК, А. В. ПАНЬКО, В. А. ПРОКОПЕНКО, Е. А. ЦИГАНОВИЧ, І. Г. КОВЗУН, Є. В. АБЛЕЦЬ, О. М. НІКІПЕЛОВА

C1-2 Фізичні засади надщільного запису інформації на основі нанорозмірних структурних неоднорідностей доменних стінок, утворених в одновісних феромагнітних плівках

А. В. ШЕВЧЕНКО, М. Ю. БАРАБАШ, Г. Г. ВЛАЙКОВ

C1-3 Структура и свойства полимеров и полимерных композитов, модифицированных интенсивной пластической деформацией

В. А. БЕЛОШЕНКО, Ю. В. ВОЗНЯК, А. В. ВОЗНЯК, В. Ю. ДМИТРЕНКО, Б. М. САВЧЕНКО

C1-4 Нанокластерні спінові структури в анізотропних магнетиках та їх стійкість в магнітному полі

О. В. ЧАРКІНА, М. М. БОГДАН, В. І. БЄЛАН

C1-5 Мезопористые нанокompозиты на основе диоксида титана как перспективные фотокатализаторы для очистки воды

М. В. БОНДАРЕНКО, Т. А. ХАЛЯВКА, С. В. КАМИШАН, Я. В. ПАНАСЮК

- C1-6 IR-spectroscopy study of ZnO nanoparticles formation in aged of Zn(acac)₂/ethanol solution**
A. V. VASIN, D. V. KISEL, S. V. RARATA, V. M. NASEKA, V. V. STRELCHUK,
 V. A. TYORTYH, S. V. SEVOSTIANOV, V. S. LYSENKO, A. N. NAZAROV
- C1-7 Ductility of polylactide blends reinforced with poly(butylene succinate) nanofibers**
A. V. VOZNYAK, A. A. WOZNIAK
- C1-8 Impact of graphene plates on structure alteration in graphene–epoxy nanocomposites**
B. M. GORELOV, A. M. GORB, O. I. POLOVINA, A. B. NADTOCHIIY,
 D. L. STAROKADOMSKIY, S. V. SHULGA, V. M. OGENKO
- C1-9 Особливості організації та релаксації структури зварних з'єднань технічних поліетиленів**
В. Л. ДЕМЧЕНКО, М. В. ЮРЖЕНКО, М. Г. МЕНЖЕРЕС
- C1-10 Наноккомпозити пектин-Ag⁰-поліетиленімін: структурна організація, термомеханічні властивості та антимікробна активність**
В. Л. ДЕМЧЕНКО, С. В. РЯБОВ, Н. П. РИБАЛЬЧЕНКО, Л. А. ГОНЧАРЕНКО
- C1-11 Особливості структуротворення в розплавах поліпропілен–полівініловий спирт (гліцерин)–метилкремнезем**
Л.С. ДЗЮБЕНКО, О.О. САП'ЯНЕНКО, П.П. ГОРБИК, В.П. ПЛАВАН,
 Н.М. РЕЗАНОВА
- C1-12 Гібридні наноккомпозити на основі барвників і нановуглецевих структур**
 Н. О. ДЕРЕВ'ЯНКО, О. О. ІЩЕНКО, А. В. КУЛІНІЧ, Л. Ф. ШАРАНДА,
 С. В. ШУЛЬГА, В. М. ОГЕНКО
- C1-13 Электрохимический синтез и электрокаталитические свойства наноразмерных мезопористых порошков карбида вольфрама**
С. В. КУЛЕШОВ, И. А. НОВОСЕЛОВА, Е. Н. ФЕДОРИШЕНА
- C1-14 EPR and luminescence spectra investigations of nanoscaled systems by the modified crystal field approach**
K. LAMONOVA, O. GORBAN, E. ZHITLUKHINA, R. BABKIN, S. OREL, Yu. PASHKEVICH
- C1-15 Магнітна взаємодія нанорозмірних плівок Ni та Dy₂O₃**
Г. В. ЛАШКАРЬОВ, А. М. КАСУМОВ, В. М. КАРАВАЄВА, А. А. МИКИТЧЕНКО,
 Ю. Ю. РУМЯНЦЕВА
- C1-16 Гранулометричні характеристики порошку титанового сплаву ВТ 20, одержаного методом відцентрового плазмового розпорошення електроду**
 З. А. ДУРЯГІНА, А. М. ТРОСТЯНЧИН, І. А. ЛЕМІШКА, О. А. ДЖУГАН
- C1-17 Електрофізичні властивості системи поліамід–графені**
О. М. ЛІСОВА, С. М. МАХНО, Г. М. ГУНЯ, Ю. І. СЕМЕНЦОВ, М. Т. КАРТЕЛЬ
- C1-18 Electromagnetic interference shielding of cross-linked polyurethane/carbon nanotubes/Fe₃O₄ composites**
Eu. V. LOBKO, L. Yu. MATZUI, V. V. OLIYNYK, V. L. LAUNETZ, Yu. V. YAKOVLEV,
 Z. O. GAGOLKYNA, V. V. KLEPKO
- C1-19 The effect of metal's complexes on the properties of polyurethane/carbon nanotubes composites**
 Z. O. GAGOLKINA, Eu. V. LOBKO, Yu. V. YAKOVLEV, V. V. KLEPKO
- C1-20 Waveguide structure on the base of magneto optic film and dielectric nanocomposite multilayer in the near-IR regime**
 I. S. PANYAEV, N. N. DADOENKOVA, Yu. S. DADOENKOVA, I. A. ROZHLEYS,
 M. KRAWCZYK, I. L. LYUBCHANSKII, D. G. SANNIKOV

- C1-21** Окиснення та гідрування монооксиду вуглецю на наночастинках кобальту, нанесених на Al_2O_3 : вплив розміру на каталітичні властивості
В. І. МАРЧУК, Є. Ю. КАЛІШИН, П. Є. СТРИЖАК
- C1-22** Мессбауерівські і ультразвукові дослідження литих високоентропійних сплавів
В. М. НАДУТОВ, О. І. ЗАПОРОЖЕЦЬ, С. Ю. МАКАРЕНКО, М. О. ДОРДІЄНКО
- C1-23** Розмірзалежний перенос електронів в гетероструктурах нанокристалів ZnO з одношаровим нітридом вуглецю
А. Л. СТРОЮК, Я. В. ПАНАСЮК, С. Я. КУЧМІЙ
- C1-24** Вплив розміру зерна і структурного стану меж зерен на параметри надпластичності алюмінієвого сплаву Al-Zn-Mg-Cu-Zr
А. В. ПОЙДА, В. П. ПОЙДА, В. В. БРЮХОВЕЦЬКИЙ, Д. Є. МИЛА, А. В. ЗАВДОВЄСВ
- C1-25** Синтез та властивості фторидпровідних наноструктурних твердих розчинів на основі BaCeF_5
Р. М. ПШЕНИЧНИЙ, Т. В. ПАВЛЕНКО, Ю. В. ПОГОРЕНКО, А. О. ОМЕЛЬЧУК
- C1-26** Низькочастотні особливості магнітної сприйнятливості наночастинок $(\text{La, Sr})\text{MnO}_3$
Д. Г. КОВАЛЬЧУК, С. М. РЯБЧЕНКО, А. В. БОДНАРУК, В. М. КАЛИТА, О. І. ТОВСТОЛИТКІН, А. Г. БІЛОУС
- C1-27** Закономірності течії та структуроутворення в нанонаповнених сумішах поліпропілен/полівініловий спирт
Н. М. РЕЗАНОВА, Ю. О. БУДАШ, В. Ю. БУЛАХ, А. В. КОРШУН, Л. С. ДЗЮБЕНКО, О. О. САП'ЯНЕНКО, П. П. ГОРБИК
- C1-28** Modification of tin(IV) oxide and research of their properties
М. SAMSONENKO, S. KHALAMEIDA, V. SYDORCHUK, V. STARCHEVSKYY
- C1-29** Эволюция структуры нанопорошков системы ZrO_2 -3 мол.% Y_2O_3 под воздействием высокого давления и температуры
С. А. СИНЯКИНА, О. А. ГОРБАНЬ, И. А. ДАНИЛЕНКО, Ю. О. КУЛИК, Г. К. ВОЛКОВА, В. А. ГЛАЗУНОВА, С. В. ГОРБАНЬ, Т. Е. КОНСТАНТИНОВА
- C1-30** The ground state structure of electrons' ensemble on one-dimensional disordered lattice
L. A. PASTUR, V. V. SLAVIN, A. A. KRIVCHIKOV
- C1-31** Коливні спектри оксиду графену: визначення відносної кількості кисневмісних груп
С. Г. СТЕПАНЬЯН, О. Ю. ІВАНОВ, В. О. КАРАЧЕВЦЕВ
- C1-32** Особенности кристаллизации оксалата кальция моногидрата в присутствии L-аспарагиновой кислоты
Ю. В. ТАРАНЕЦ, О. Н. БЕЗКРОВНАЯ, И. М. ПРИТУЛА
- C1-33** Нелінійні повністю діелектричні метаматеріали, що підтримують заперту моду
В. Р. ТУЗ
- C1-34** Термодинамика одномерного атомарного адсорбата, локализованного в канавках углеродных нанобандлов
К. А. ЧИШКО, Е. С. СОКОЛОВА

СЕКЦІЯ 2. Розмірні ефекти та самоорганізація наноструктур

- C2-1** Топологічні фазові переходи в стани з низькою і високою щільністю 2D-вихрових пар, індуковані магнітним полем в безщілинній квантовій спіновій рідині зі структурним безладом
Ф. М. БУХАНЬКО
- C2-2** Excitons in nanosystems consisting of semiconductor quantum dots
S. I. POKUTNYI, P. P. GORBYK, S. M. MACHNO, S. L. PROKOPENKO

СЕКЦІЯ 3. Метали, сплави, кераміка та композиційні матеріали в наноструктурному стані

- C3-1** Синтез і властивості нанокристалічних порошків складу 90 ваг.% ZrO_2 ($3Y_2O_3$, $2CeO_2$)–10 ваг.% Al_2O_3 , легованих $CoAl_2O_4$
М. С. ГЛАБАЙ, В. П. РЕДЬКО, В. В. ЦУКРЕНКО, О. К. РУБАН, О. В. ДУДНІК
- C3-2** Induced magnetic anisotropy in Co/Al_2O_3 nanocomposite films
A. I. DMITRIEV
- C3-3** Металоматричні композиційні матеріали, зміцнені нанорозмірними частинками
А. С. ЗАТУЛОВСЬКИЙ, В. О. ЩЕРЕЦЬКИЙ
- C3-4** Вплив Ti на формування структури надпровідних матеріалів на основі MgB_2 в умовах високих тисків
А. В. КОЗИРЄВ, Т. О. ПРИХНА, Т. В. БАСЮК, А. В. ШАТЕРНІК, П. П. БАРВИЦЬКИЙ
- C3-5** Компактирование материалов на основе МАХ-фаз методом ударно-волнового нагружения
Л. В. СУДНИК, А. Р. ЛУЧЕНОК, Ю. И. КОЛОДКЕВИЧ, Т. А. ПРИХНА, Т. В. БАСЮК
- C3-6** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез как способ получения тиксотропной структуры в силуминах
М. В. КОШЕЛЕВ, А. Г. ПРИГУНОВА
- C3-7** Вплив малорозчинних домішок на основі елементів IV групи на кінетику початкової стадії спікання нанопорошків тетрагонального діоксиду цирконію
М. В. ЛАКУСТА, І. А. ДАНИЛЕНКО, Т. Є. КОНСТАНТИНОВА
- C3-8** Нанокристалічні порошки на основі ZrO_2 для виготовлення композитів, стійких до процесу старіння
І. О. МАРЕК, О. К. РУБАН, В. П. РЕДЬКО, М. І. ДАНИЛЕНКО, О. В. ДУДНІК
- C3-9** Властивості нанокристалічного порошку складу (мас.%) 90% Al_2O_3 –10% ZrO_2 , одержаного методом гідротермального синтезу/механічного змішування
М. Ю. СМІРНОВА-ЗАМКОВА, В. П. РЕДЬКО, О. К. РУБАН, О. В. ДУДНІК
- C3-10** Нанокompозитний матеріал шаруватий кристал сегнетoeлектрик
А. П. БАХТІНОВ, В. М. ВОДОП'ЯНОВ, З. Д. КОВАЛЮК, В. В. НЕТЯГА, І. Г. ТКАЧУК
- C3-11** Розподіл іонів Sr в проміжних фазах під час одержання кераміки Sr , $Ca:YAG$ методом твердофазного синтезу
О. М. BOBK, М. А. ЧАЙКА, W. STREK, R. TOMALA, О. Г. ФЕДОРОВ, А. Г. ДОРОШЕНКО, D. HRENIAK, О. В. ТОЛМАЧОВ
- C3-12** Obtaining of ceramic materials from nanosized barium iron-titanates with hollandite structure to increase reliability of caesium and its fission products immobilization
B. G. SHABALIN, Yu. A. TITOV, S. P. BUGERA

СЕКЦІЯ 4. Напівпровідникові наносистеми та наноструктури

- C4-1** Новые источники селена для люминесцентных наночастиц типа $A^{IV}B^{VI}$
М. Ю. ДЬЯКОВ, М. Ф. ПРОДАНОВ, В. В. ВАЩЕНКО
- C4-2** Явища структурного впорядкування в напівпровідникових тринітридних наноструктурах та їх кореляція із локальними електричними параметрами
П. М. ЛИТВИН, Ю. І. МАЗУР, А. В. КУЧУК, О. Є. БЄЛЯЄВ
- C4-3** Kinetic peculiarities of the matter transport during $GeSi$ QDs formation under heteroepitaxial growth
S. S. PONOMARYOV, V. O. YUKHYMCHUK, M. Ya. VALAKH
- C4-4** Фотолюмінісцентні властивості наноструктур $Zn-ZnO$ типу «ядро-оболонка» при адсорбції газів
Ю. І. ВЕНГРИН, Д. І. ПОПОВИЧ, А. С. СЕРЕДНИЦЬКИЙ
- C4-5** Моделювання процесів формування наночастинок оксиду цинку методом

молекулярної динаміки

Д. І. ПОПОВИЧ, С. С. САВКА, А. С. СЕРЕДНИЦЬКИЙ

- C4-6** **Высокотемпературная сверхтекучесть в двухслойных электрон-дырочных наноструктурах**

С. И. ШЕВЧЕНКО, Д. В. ФИЛЬ

2 грудня

СЕКЦИЯ 5. Вуглецеві наноматеріали

- C5-1** **Вуглецеві нановолокна як наповнювачі полімерів**
Н. А. ГАВРИЛЮК
- C5-2** **Формування нових оптичних та електронних властивостей наноструктур з рідкісноземельними включеннями під дією високого тиску та лазерного опромінення**
Ю. Г. ПАШКЕВИЧ, А. М. ПРУДНИКОВ, К. В. ЛАМОНОВА, Р. Ю. БАБКИН, О. Г. ВЯГІН, О. С. ГОРНОСТАЄВА, В. С. УВАРОВ, М. І. ПАСЬКО
- C5-3** **Углеродные многослойные сфероидальные нанокластеры: особенности структуры и химмотологические свойства в составе этанольных моторных топлив**
Е. В. ПОЛУНКИН, В. С. ПИЛЯВСКИЙ, Т. М. КАМЕНЕВА, Е. В. ШЕЛУДЬКО
- C5-4** **Структурні перетворення фуллереноподібних плівок нітриду вуглецю з домішками нікелю під тиском та імпульсним лазерним опромінюванням**
А. М. ПРУДНИКОВ, Ю. Г. ПАШКЕВИЧ, М. І. ПАСЬКО
- C5-5** **Структурні та оптичні властивості фуллереноподібних плівок нітриду вуглецю з домішками Європію**
А. М. ПРУДНИКОВ, Ю. Г. ПАШКЕВИЧ, О. Г. ВЯГІН, М. І. ПАСЬКО
- C5-6** **Электронные и колебательные свойства графеновых наноструктур с локальными и протяжёнными дефектами**
И. А. ГОСПОДАРЕВ, Е. С. СЫРКИН, С. Б. ФЕОДОСЬЕВ
- C5-7** **Влияние температуры восстановления оксида графена на кинетику низкотемпературной сорбции ⁴He**
М. В. ХЛЫСТЮК, А. В. ДОЛБИН, В. Б. ЕСЕЛЬСОН, В. Г. ГАВРИЛКО, Н. А. ВИННИКОВ, Р. М. БАЧУКАЕВА, I. MALUENDA, W. K. MASER, A. M. BENITO
- C5-8** **Amorphous carbon films: preparation, structure and properties**
O. M. KUTSAY, S. P. STARIK, V. Yu. GOROHNOV, V. M. TKACH, O. G. GONTAR, V. V. GARASHCHENKO, A. P. SHAPOVALOV
- C5-9** **Синтез, властивості та застосування функціоналізованих вуглецевих наноструктур**
Н. Д. ЩЕРБАНЬ, С. М. ФІЛОНЕНКО

СЕКЦИЯ 6. Плівки, покриття та поверхневі наносистеми

- C6-1** **Electronic correlations and magneto-optical properties of MnBi**
V. N. ANTONOV, L. V. BEKENOV
- C6-2** **Особенности диспергирования коагулирования при отжиге наноплёнок благородных металлов, нанесённых на твёрдые неметаллические поверхности**
Ю. В. НАЙДИЧ, И. И. ГАБ, Т. В. СТЕЦЮК, Б. Д. КОСТЮК
- C6-3** **Поверхностные электромагнитные волны на структурированной границе металл–диэлектрик**
И. С. СПЕВАК, В. К. ГАВРИКОВ, М. А. ТИМЧЕНКО, А. В. КАЦ
- C6-4** **Управление микрокапельной фракцией в потоке плазмы плазменно-дугового источника**
М. Е. ДРОБКОВ, А. А. ГОНЧАРОВ, В. Ф. СЕМЕНЮК

- C6-5** Визначення поверхневої енергії діелектричних покриттів на основі склокристалічних матеріалів методом оптичної тензометрії
З. ДУРЯГІНА, Т. КОВБАСЮК, Т. BIALOPROTROWICZ, С. БЕСПАЛОВ
- C6-6** Структура іонно-плазмового покриття з високоентропійного сплаву AlFeNiCoCuCr
В. М. НАДУТОВ, П. Ю. ВОЛОСЕВИЧ, А. В. ПРОШАК, В. Є. ПАНАРИН, Н. Є. СВАВІЛЬНИЙ
- C6-7** Покращення стабільності електропровідних характеристик МАХ-фаз системи Ti-Al-C зі срібним покриттям
Т. О. ПРИХНА, А. Д. ІВАСИШИН, А. П. ШАПОВАЛОВ, О. П. ОСТАШ, В. Б. СВЕРДУН, Д. В. СОКАЛЮК, В. М. ТКАЧ, В. Е. МОЦИЛЬ
- C6-8** New type of recording media based on the gold nanoparticles integrated into the film/substrate interlayer for plasmon nanolithography
V. M. RUBISH, P. M. LYTVYN, M. O. DURKOT, A. A. TARNAJ, F. LOFAI
- C6-9** Дослідження факторів впливу на отримання розвинутої поверхні конденсату Al-O
С. Б. СИДОРЕНКО, О. М. БЕВЗА, А. В. МУМЛАДЗЕ, Я. С. СИДОРЕНКО, Ю. Ю. ТКАЧЕНКО
- C6-10** Физико-механические характеристики вакуумно-дуговых нанослойных покрытий TiN/ZrN
А. А. АНДРЕЕВ, В. А. СТОЛБОВОЙ, О. В. СОБОЛЬ, В. М. БЕРЕСНЕВ
- C6-11** Наноструктурные изменения плёнок CN_x , Ni-C-N под действием лазерного излучения
В. С. УВАРОВ, А. М. ПРУДНИКОВ, Л. Л. ФЕДОРЕНКО, П. М. ЛИТВИН, М. А. СТЕЦЕНКО, С. П. РУДЕНКО, А. В. ПАЩЕНКО
- C6-12** Влияние химического состава нанослойных фольг на формирование соединений из жаропрочного сплава на никелевой основе при ДСВ
Ю. В. ФАЛЬЧЕНКО, Т. В. МЕЛЬНИЧЕНКО, Л. В. ПЕТРУШИНЕЦ, А. И. УСТИНОВ
- C6-13** Фіксація радіонуклідів залізо-кисневими нанорозмірними мінеральними фазами за умов відновного середовища
О. М. ЛАВРИНЕНКО, Б. Г. ШАБАЛІН

СЕКЦІЯ 7. Біофункціональні наноматеріали, наносистеми в біології та медицині

- C7-1** Дослідження впливу наночастинок золота на здатність мезенхімальних стовбурових клітин до спрямованого та спонтанного диференціювання
Н. О. ВОЛКОВА, О. В. ПАВЛОВИЧ, О. М. ФЕСЕНКО, А. М. ГОЛЬЦЕВ
- C7-2** Синтетичний гідроксиапатит як носій ліків
Н. В. КАПЛУНЕНКО, Н. В. БОШИЦЬКА, Л. С. ПРОЦЕНКО, О. М. БУДИЛІНА, І. В. УВАРОВА
- C7-3** Особливості адсорбції препаратів різної молекулярної маси біогенним гідроксиапатитом, легованим наномагнетитом
О. М. ОТИЧЕНКО, Т. Є. БАБУТІНА, О. Р. ПАРХОМЕЙ, Л. С. ПРОЦЕНКО, О. М. БУДИЛІНА, І. В. УВАРОВА
- C7-4** Модулювальна дія калікс[4]аренів на ензиматичні властивості плазміну
О. В. САВЧУК, О. І. ЮСОВА, Т. В. ГРИНЕНКО
- C7-5** Development of gas deposition technology for creation of bioactive and bioinert ceramic coatings onto magnesium substrate
N. I. KLYUI, O. P. GRYSHKOV, V. P. TEMCHENKO, V. B. LOZINSKII, B. GLASMACHER
- C7-6** Bioceramics based on nanostructured biogenic hydroxyapatite prepared by microwave sintering as scaffolds for cultivation of human stem cells
H. TOVSTONOH, L. PANCHENKO, O. SYCH

- C7-7** Вплив калікс[4]арену C-145 на гемостаз *in vivo* та *in vitro*
Е. В. ЛУГОВСЬКОЙ, В. О. ЧЕРНИШЕНКО
- C7-8** Синтез нанокристаллов золота и исследования их селективного токсического действия на раковые клетки
А. В. ЧЕВЫЧАЛОВА, В. Р. ЭСТРЕЛА-ЛЬОПИС, П. М. ЛИТВИН, Е. М. ФЕСЕНКО, И. А. ШТОНЬ
- C7-9** Х-оптогенетика і Х-оптотерапія — нові можливості таргетного неінвазійного впливу на органи і системи
Я. М. ШУБА
- C7-10** Вплив наноматеріалу на формування ембріонів свиней *in vitro*
О. В. ЩЕРБАК, Н. П. ГАЛАГАН, П. А. ТРОЦЬКИЙ, С. І. КОВТУН

СЕКЦІЯ 8. Супрамолекулярні структури, аерогелі, колоїдні системи

- C8-1** Калікс[4]арен C-90 як перспективна супрамолекулярна сполука для регуляції активності Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази плазматичної мембрани гладеньком'язових клітин
Т. О. ВЕКЛИЧ, О. А. ШКРАБАК, Р. В. РОДІК, В. І. КАЛЬЧЕНКО, С. О. КОСТЕРІН
- C8-2** Дія калікс[4]аренів на транспорт Ca^{2+} , електричний потенціал та активність електрон-транспортного ланцюга в мітохондріях гладенького м'язу
Ю. В. ДАНИЛОВИЧ, Г. В. ДАНИЛОВИЧ, О. В. КОЛОМІЄЦЬ, Р. В. РОДІК, В. І. КАЛЬЧЕНКО, С. О. КОСТЕРІН

СЕКЦІЯ 9. Діагностика і моделювання наноструктур та нанорозмірних систем

- C9-1** Теоретична модель малокутового багатократного розсіяння у об'єктах наноіндустрії та медицини
С. В. ДМІТРІЄВ, В. Б. МОЛОДКІН, М. Г. ТОЛМАЧОВ, І. Е. ГОЛЕНТУС, В. В. ЛІЗУНОВ, О. П. ВАСЬКЕВИЧ
- C9-2** Stochastic model of stationary patterns formation during ion sputtering
I. O. LYSENKO
- C9-3** Моделювання наноструктурних процесів у рудних матеріалах і пелюїдах
В. А. ПРОКОПЕНКО, О. А. ЦИГАНОВИЧ, І. Г. КОВЗУН, С. В. НЕТРЕБА, В. О. ОЛІЙНИК, О. М. НІКІПЕЛОВА
- C9-4** Рентгенівський аналіз зразків, які містять наночастинки карбїду кремнію
М. М. ФІЛОНЕНКО, В. І. КАШКОВСЬКИЙ, В. О. ЄВДОКИМЕНКО, Д. С. КАМЕНСЬКИХ, В. В. ВАХРІН
- C9-5** Теоретичні розрахунки ІЧ-спектру фуллереноподібної молекули діоксиду силіцію $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$
О. В. ФІЛОНЕНКО, В. В. ЛОБАНОВ

СЕКЦІЯ 10. Технології отримання наноматеріалів

- C10-1** Осадження двокомпонентного складу, що містить магнітний матеріал, за допомогою магнетронної розпилювальної системи
О. М. БЕВЗА, С. Б. СИДОРЕНКО, А. В. МУМЛАДЗЕ
- C10-2** Нанокомпозитные полипропиленовые волокна: синтез и применение в качестве адсорбентов
Ю. В. БОНДАРЬ, С. В. КУЗЕНКО, В. М. СЛИВИНСКИЙ
- C10-3** Умови та механізм формування наноструктурованих зносостійких поверхневих шарів при зміні зовнішніх параметрів тертя та хімічного складу мідних сплавів
О. М. ГРИПАЧЕВСЬКИЙ
- C10-4** Низькотемпературний синтез нанопорошків алюомагнетизальної шпінелі з використанням прекурсорів на основі органічних лігандів
М. М. ДОРОШЕНКО

- C10-5** Технологія одержання гелевого нанодобрива для рослинництва
К. В. КАЛІНІЧЕНКО, Г. М. НІКОВСЬКА
- C10-6** Індукційно-термічний метод отримання мікро- та наночастинок
А. І. КУЗЬМИЧЄВ, Л. Ю. ЦИБУЛЬСКИЙ, С. О. МАЙКУТ, І. М. ДРОЗД
- C10-7** Исследование процессов электроразрядного спекания нанокomпозиций TiB_2 - TiN и характеристика их свойств
А. С. ПЕТУХОВ, И. В. ХОБТА, О. О. ВАСЫЛЬКИВ, Й. САККА, А. В. РАГУЛЯ, А. В. ДЕРЕВЯНКО
- C10-8** Особливості формування нанодисперсних карбідів і боридів перехідних металів за умов механохімії
М. П. САВ'ЯК, М. А. ВАСИЛЬКІВСЬКА, І. І. ТИМОФЄЄВА
- C10-9** Формирование износостойких наноструктурных материалов при трении сталей в смазочно-охлаждающих жидкостях
В. В. ТИХОНОВИЧ
- C10-10** Azaraphene: synthesis by reduction of carbon nitride oxide ($g-C_3N_4$)O
А. І. KHARLAMOV, М. Е. BONDARENKO, О. J. KHYZHUN, V. V. FOMENKO

**Тези
пленарних та усних доповідей**

Тези доповідей друкуються з оригіналів, наданих авторами

ПЛЕНАРНІ ДОПОВІДІ

П-1

Результати нещодавніх досліджень і розробок НАН України в галузі наноматеріалів

А.Г. Наумовець¹, В.М. Уваров²

¹*Президія НАН України, Київ, Україна*

²*Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна*

Представлено результати робіт, які виконуються в Національній академії наук України, зі створення та дослідження будови й властивостей твердотільних поверхневих і багатошарових наноструктур, вуглецевих наноматеріалів, наночастинок, нанопорошків і консолідованих на їх основі матеріалів, наноматеріалів медично-біологічного призначення, наноструктурованих сплавів, нанокомпозитних матеріалів. Наведено приклади їх практичного використання. Обговорюються можливі шляхи та перспективи розвитку нанотехнологій і науки про нанорозмірні системи в НАН України.

Визначення умов деградації наноструктури при зварюванні ODS-сплавів

К.А. Ющенко, Б.О. Задерій, І.С. Гах, Т.М. Кушнар'ова, В.Є. Мазурак, Г.В. Звягінцева

Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, Київ, Україна

Загальною вимогою при всіх технічних переробках, в т.ч. і зварюванні сплавів, зміцнених нанорозмірними термічно стабільними частинками є збереження їх нанодисперсності та рівномірного розподілу в матриці, а також розмірів і орієнтації елементів вихідної мікроструктури. Виконання цих вимог в цілому забезпечує збереження унікальних властивостей таких сплавів.

Найменші порушення вказаних вимог, очевидно, буде мати місце при використанні способів з'єднання без розплавлення — дифузійного, тертям, тертям з перемішуванням та ін. завдяки невеликому термічному впливові. Однак, ці способи мають певні обмеження застосування, такі як неможливість створення зварних конструкцій складної розвиненої геометрії, складність, не завжди відпрацьованість обладнання, технології та ін. Із всього розмаїття способів частіше всього використовуються універсальні, менш трудомісткі і більш економічні способи зварювання — аргонодугова (АрДЗ), електронно-променева (ЕПЗ), лазерна (ЛЗ). Очевидно, що різні умови експлуатації і конструкція зварних з'єднань будуть визначати певний підхід при виборі способу, розробці технології і режимів зварювання. При використанні вказаних способів зварювання плавленням має місце значний термосиловий вплив на зварюваний метал і, перш за все, плавлення та витримка при високих температурах. Комплексні дослідження показують, що з використанням вищезазначених способів зварювання плавленням можливо одержати зварні з'єднання ODS-сплавів з властивостями на рівні 80 (АрДЗ)–98 (ЛЗ) відсотків від основного металу. Високий рівень властивостей досягається в основному шляхом оптимізації температурно-часових параметрів формування з'єднань таких як час існування розплаву, його максимальна температура, кінетика і об'єм зварювальної ванни. В технологічному плані регулювання цих параметрів виконується за рахунок вибору способу, схеми, режимів (в основному швидкості) зварювання, питомої та ефективної потужності джерела нагріву, використання імпульсного чи сканувального введення енергії в зварювальну ванну.

При зварюванні на режимах, які забезпечують формування швів потрібної геометрії середня температура металу ванни та час існування розплаву при АрДЗ, ЄПЗ та ЛЗ відповідно складають: ~ 1655°C, ~ 0,8 сек; ~ 1460°C, ~ 0,16 сек; ~ 1130°C, ~ 0,12 сек.

Результати термографічних досліджень, аналіз відповідних мікроструктур, одержаних в широкому діапазоні режимів та способів зварювання показують, що підвищення температури і часу перебування металу при цих температурах та зменшення швидкості охолодження активізують деградацію вихідної нано-, мікроструктури, що позначається на рівні механічних та експлуатаційних властивостей з'єднань. Не останню роль при цьому відіграють також ступінь надлишкового тиску і перемішування металу зварювальної ванни.

Зміни властивостей, які спостерігаються пояснюються:

— ступенем деградації структури, зменшенням в шві вмісту зміцнювальних наночастинок внаслідок часткової дисоціації; розплавлення; спливання на поверхню шва; зміни їх геометрії в результаті коагуляції та утворення нових виділень;

— зміною зеренної та субзеренної структури, їх розмірів та кристалографічної орієнтації;

— зміною розміщення зміцнювальних наночастинок в структурі металу шва — на границях зерен, субзерен чи в матриці.

В якості альтернативного способу зварювання як плавленням, так і твердофазному, може слугувати спосіб дифузійного-реакційно зварювання (ДРЗ), при якому деградація вихідної наноструктури мінімальна. Спосіб базується на капілярному заповненні практично нульового зазору (~ 10–15 мкм) високотемпературною евтектикою, яка утворюється при контактному оплавленні зварюваного металу і матеріалу-депресанту [1, 2]. Мінімальна деградація наноструктури при цьому досягається за рахунок практично нульового об'єму зварного шва та низької температури процесу.

Встановлено, що при виборі способу, технологічних прийомів і режимів зварювання ODS-сплавів з метою мінімізації деградації наноструктури слід керуватись, поряд із загально технологічними вимогами формування якісного шва, можливостями обмеження температури і часу існування зварювальної ванни, наявністю надлишкового тиску над нею, мірою перемішування розплаву.

1. В.С. Несміх, К.А. Ющенко, Т.М. Кушнар'ова, *Спосіб дифузійно-реактивного з'єднання металів і сплавів* (Патент України 73308, С27 В23К1/16. / Заявл. 06.02.02; Опубл. 15.07.05, Бюл. №7).
2. В.С. Несміх, К.А. Ющенко, Т.М. Кушнар'ова, *Спосіб дифузионно-реактивного соединения металлов и сплавов* (Патент Российской Федерации 2 268 120, С2 МПК В23К1/00. / Заявл. 21.07.03; Опубл. 20.01.2006, Бюл. №02.).

Нанотехнології в медицині: проблеми та перспективи

В.Ф. Чехун

*Інститут експериментальної патології, онкології і радіобіології ім. Р.Є. Кавецького НАН України, Київ, Україна
chekhun@onconet.kiev.ua*

Нанотехнології — це відносно молода галузь інтегральної науки, яка завдяки тісній міждисциплінарній співпраці широкого кола фахівців дала поштовх до створення унікальних засобів для потреб біології та медицини. Швидкий розвиток нанотехнологічної галузі привів до значного збільшення кількості різноманітних наноматеріалів, що відрізняються між собою як за хімічним складом, так і за формою, розміром, модифікацією поверхні. Їх впровадження становить основу сучасного прогресу в діагностиці й терапії найпоширеніших хвороб, у тому числі і злоякісних новоутворень. Так, застосування квантових міток дає змогу візуалізувати та диференціювати патологічні вогнища на початкових стадіях їх зародження. У лабораторній діагностиці з'являється можливість детектування в тисячі разів меншої кількості білка, ДНК, вірусів порівняно з традиційними технологіями.

У процесі розвитку та реалізації сучасної нанотехнологічної науки постають питання, які стосуються особливостей біосумісності ультрамалих частинок, їх розподілу в органах і тканинах, виведення цих агентів з організму та прояву токсичних ефектів. Відкритими лишаються питання безпеки як персоналу, зайнятого у виробництві, так і потенційних споживачів цих технологій і їх продуктів. Пошук відповідей на ці питання слід розглядати як основу нової дисципліни — нанотоксикології. В аспекті нагальних завдань даного розділу науки визначення комплексу методичних підходів для оцінки безпеки нових матеріалів і технологій одержання наноконструкцій має зайняти одне з пріоритетних місць в умовах очікуваного впровадження нанотехнологій в різних сферах діяльності людини.

В останнє десятиріччя з'явилися методи застосування новітніх наноматеріалів на основі феромагнетиків та засобів їх доставки і локалізації в патологічному вогнищі. Особливого змісту це питання набуває в разі створення штучних нанорозмірних матеріалів з новими фізико-хімічними та біологічними властивостями. Ендогенне залізо — невід'ємна функціонально активна частина кожної живої клітини, що зумовлює його важливу роль у відтворенні багатьох процесів життєдіяльності в організмі людини і тварин. Завдяки високій хімічній активності залізо є одним із ключових елементів життя, відіграє важливу роль у процесах росту і поділу клітин, забезпеченні функції дихання, синтезу ДНК і загибелі клітини. Розмаїття біологічних функцій організму, в яких бере участь залізо, робить його однією з ключових ланок у патогенезі цілої низки захворювань, у тому числі онкологічних. Це покладає на дослідників велику відповідальність, адже вперше свідомо відбувається «схрещування» однорозмірних елементів живої і рукотворної природи.

На основі великого комплексу проведених робіт науковці академічних установ уперше розробили новий вітчизняний протипухлинний препарат «Фероплат», що містить наночастинки магнітної рідини та цисплатин. Доклінічні дослідження довели, що за показниками протипухлинної та антиметастатичної дії «Фероплат» не лише не поступається офіційному препарату «Цисплатин», а й перевершує його, особливо при резистентних формах злоякісних новоутворень.

Залучення сучасного нанотехнологічного інструментарію, розробка стандартизованих протоколів створення нанокомпозитів та критеріїв оцінки їх шкідливого впливу сприяє започаткуванню якісно нового етапу у вирішенні ключових проблем біології та медицини та є підґрунтям для розробки принципово нових методів терапії онкологічних хворих — «тераностики».

Калікс[4]арени як супрамолекулярні ефектори АТР-гідролазних систем гладеньком'язових клітин

С.О. Костерін¹, В.І. Кальченко²

¹*Інститут біохімії ім. О.В. Палладіна НАН України, Київ, Україна*

²*Інститут органічної хімії НАН України, Київ, Україна*

kinet@biochem.kiev.ua

У доповіді будуть продемонстровані результати багаторічного трансдисциплінарного системного вивчення співробітниками відділу біохімії м'язів ІБХ ім. О.В. Палладіна НАНУ та відділу хімії фосфоранів ІОХ НАНУ біохімічних та фізико-хімічних закономірностей модуляції нанорозмірними супрамолекулярними сполуками — калікс[4]аренами активності АТР-гідролазних систем гладеньком'язових клітин. Виявилося, що вибрані калікс[4]арени є вкрай перспективними молекулярними платформами, здатними впливати на активність катіон-транспортуючих та механохімічних АТР-гідролаз.

Гладеньком'язова клітина являє собою складну рецепторну тензоелектрохімічну систему, для якої, стосовно внутрішньоклітинного кальцієвого гомеостазу, притаманні так звані емерджентні властивості: кооперативність, нелінійність, неадитивність, синергетичність, наявність мереж позитивних і негативних зворотних зв'язків, а також явище “градієнту спорідненості” до іонів Са у випадку Са²⁺-транспортуючих систем. Патології скоротливої функції гладеньких м'язів часто-густо пов'язані з порушенням активності систем пасивного та активного транспорту іонів Са в міоцитах. Мова йде, зокрема, за: гіпо- та гіпертензію, аномалії моторики кишкового тракту, астму, гіпо- та гіпертонус матки, викидні, спонтанні аборти. Відповідно, важливим є пошук оборотних, селективних та афінних ефекторів (інгібіторів, активаторів) АТР-гідролазних Са²⁺-транспортуючих та механохімічних систем — речовин, здатних нормалізувати трансмембранний обмін іонів Са та взаємодію скоротливих протеїнів в гладеньком'язових клітинах за патологічних станів.

Нами було продемонстровано, що калікс[4]арен С-90 здатний селективно, на рівні плазматичної мембрани клітин, інгібувати активність Са²⁺-транспортуючої Са²⁺, Mg²⁺-АТР-гідролази ($I_{0,5} = 30$ мкМ) та впливати на внутрішньоклітинний кальцієвий гомеостаз. Калікс[4]арен С-91 стимулює акумуляцію іонів Са в мітохондріях, проте не впливає на активність Са²⁺-транспортуючої Са²⁺, Mg²⁺-АТР-гідролази плазматичної мембрани. Низка калікс[4]аренів С-97, С-99 та С-107 ефективно гальмують активність Na⁺, K⁺-АТР-гідролази плазматичної мембрани ($I_{0,5} < 100$ нМ). У дослідях з плоскими штучними мембранами доведено, що вибрані калікс[4]арени здатні утворювати в них аніонпровідні структури. На прикладі очищеного субфрагменту-1 скоротливого білка міозину встановлені біофізикохімічні закономірності взаємодії калікс[4]аренів з АТР-гідролазою системою.

Отже, відповідно до вищезазначеного під час доповіді планується висвітлити наступні питання: 1. Системна біологія гладеньком'язової клітини та внутрішньоклітинний кальцієвий гомеостаз; 2. АТР-гідролази та спрямована модуляція калікс[4]аренами їхньої активності та внутрішньоклітинного кальцієвого гомеостазу; 3. Висновки. Фундаментальне та практичне значення результатів досліджень.

Феромагнітні наноматеріали: синтез та властивості

**А.Г. Білоус¹, К.Д. Соловйова¹, С.О. Солопан¹, О.В. Єленіч¹,
Ю.Ю. Шлапа¹, О.І. Товстолиткін²**

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна

²Інститут фізики НАН України, Київ, Україна
solovyovak@mail.ru

При переході до нанорозмірів феромагнітні матеріали значно змінюють фізичні та хімічні властивості, що важливо як з наукової, так і практичної точки зору.

У даній роботі проводились синтез та дослідження властивостей феромагнітних наноматеріалів трьох структурних типів: гексафериту барію М-типу, феритів зі структурою шпінелі та манганітів лантану-стронцію зі структурою перовськіту.

Досліджено вплив фрактальної структури на фазовий склад та фізико-хімічні властивості наночастинок *гексафериту барію М-типу*, синтезованих осадженням з розчинів та золь-гель-методом. Визначені умови, при яких наночастинки в аморфному осаді формують трирівневу складну фрактальну структуру, яка дозволяє одержати слабкоагломеровані монодисперсні кристалічні наночастинки. Показана можливість керування формою наночастинок гексафериту барію (пластинки та стрижні).

Одержано наночастинки *феритів зі структурою шпінелі* AFe_2O_4 ($A = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$) та *core/shell* структури на їх основі з використанням різних методів синтезу (осадження із розчину діетиленгліколю, кріохімічного методу, осадження із мікроемульсій). Одержано слабкоагломеровані наночастинки з розмірами від 3 до 15 нм, які характеризуються суперпарамагнітними властивостями. Показана можливість впливу на магнітні властивості наночастинок шляхом створення *core/shell*-структур.

Золь-гель-методом одержано слабкоагломеровані нанокристалічні частинки гетерозаміщених манганітів *лантану-стронцію* $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ з вузьким розподілом за розмірами та середнім діаметром 30–40 нм.

На основі синтезованих наночастинок феритів зі структурою шпінелі та перовськіту розроблено *магнітні рідини*, які ефективно нагріваються під дією прикладеного змінного магнітного поля. Показано, що одержані рідини сумісні із живим організмом та представляють інтерес для можливого їх використання в медицині в якості індукторів гіпертермії.

Розроблені плівкоутворювальні розчини для одержання *тонких нанокристалічних плівок гексафериту барію М-типу*. Методом ‘spin-coating’ одержано тонкі плівки з рівномірним розподілом іонів барію і заліза в об’ємі плівки, товщиною 200 нм, з зернами у вигляді стрижнів ($d_{сер.}, l_{сер.} = 62$ нм, 320 нм, $l_{сер.}/d_{сер.} = 5$) та високим рівнем магнітних характеристик.

На основі товстих плівок гексафериту барію та фериту нікелю зі структурою шпінелі розроблені *магнітокеровані резонансні НВЧ-елементи*, які включають високодобротний діелектричний резонатор $\alpha-Al_2O_3$ та товсту плівку фериту. Показано, що одержані елементи можуть бути перспективними для застосування в техніці НВЧ-діапазону.

На основі сегнетоелектрик-напівпровідників та феромагнітної плівки *лантану-стронцію* $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ вперше створено гетероструктури, в яких електромагнітним полем можна впливати на магнітні властивості.

Models of qubit entanglement and dynamics in disordered meso- and nanoenvironments

L. Pastur

Institute for Low Temperature Physics, N.A.S. of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

We consider models of dissipative and decoherent evolution of two qubits embedded in a disordered environment. Unlike the well-known spin-boson model, which describes a translation invariant and macroscopic environment, we model both the environment and its interaction with qubits by random matrices of large size, which are widely used to describe multi-connected disordered media of mesoscopic and even nanoscopic size. This can be a pair of magnetic atoms or molecules in a micro-cluster, a pair of nitrogen vacancy centres in a bath of impurity spins in a diamond microparticle, etc. An important property of our model is that it incorporates the so-called non-Markovian dynamics that allows for the backflow of energy and information from the environment to qubits and has been actively studied recently.

We find several interesting dynamics regimes of the entanglement evolution of two qubits, including the vanishing of their entanglement at a finite moment and, especially, the subsequent entanglement revival. These properties of entanglement dynamics are known in quantum information theory as the entanglement sudden death (ESD) and entanglement sudden birth (ESB), the latter is pertinent to the non-Markovian entanglement evolution. They have been found before in special versions of the macroscopic and translation invariant spin-boson model. Our results, obtained for a non-macroscopic and disordered environment, demonstrate the robustness and universality of ESD, ESB and other essential properties of entanglement time evolution. Being combined with other procedures of quantum information theory (e.g. entanglement distillation), they can lead to a considerably slower decay of entanglement up to its asymptotic persistence.

Наноструктурная инженерия и предельное упрочнение материалов

С.А. Фирстов, Т.Г. Рогуль, О.А. Шут

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина
rogul.tamara@gmail.com

Рассмотрены возможности достижения предельных значений упрочнения наноструктурированных материалов посредством использования инженерии границ зерен, проанализированы особенности влияния состояния границ зерен и твёрдого раствора на характер изменения напряжения течения в широком интервале размеров зерен.

Получено обобщённое уравнение зависимости напряжения течения и нормированной на модуль Юнга твердости от размера зерна с использованием S -функций и интегралов усреднения [1]. Изменение состояния границ зерен и твёрдого раствора при варьировании размера зерен (a , следовательно, и изменения величин k_y и σ_0 в уравнении Холла–Петча $\sigma = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}$) учтено посредством построения двух ограничивающих кривых с предельными величинами коэффициента k_y и σ_0 . Уравнение учитывает, что при переходе от микро- к наноструктурированному состоянию могут быть выделены, как минимум, два критических размера зерна $d_{кр1}$ и $d_{кр2}$. При $d > d_{кр1}$ выполняется обычное уравнение Холла–Петча, при $d < d_{кр1}$ показатель уравнения изменяется от $-1/2$ до -1 , что обусловлено отсутствием внутри зерен нагромождений дислокаций, а в области $d < d_{кр2}$ может иметь место как заметное снижение предела текучести (твердости), так и его резкое увеличение [2, 3]. Механизмы деформации в области наноразмеров обсуждаются.

Показано, что увеличение предела текучести при $d < d_{кр2}$ может быть обусловлено повышением межзёренного сцепления при образовании на границе раздела сегрегации примесей и легирующих элементов, способных ‘залечивать’ дефектные места. Предложена концепция ‘полезных’ примесей, которая указывает на дополнительные возможности улучшения свойств наноструктурированных материалов путём инженерии границ зерен, её применение позволяет приблизить прочность таких материалов до уровня, сопоставимого с предельно (теоретически) возможным ($E/10$ – $E/30$) [3, 4]. Рассмотрены примеры реализации такого упрочнения при образовании наноструктур по различным технологиям. Обсуждаются особые возможности эффективного упрочнения при наноструктуризации поликомпонентных твёрдых растворов.

Показано, что анализ упрочнения по данным автоматического индентирования оказывается особенно эффективным для изучения наноструктурированных материалов, для которых обычные методы испытаний неприменимы (тонкие плёнки, наноструктурированные поверхностные слои). Полезным для оценки уровня реализуемого упрочнения оказывается введение представлений о ‘теоретической’ твердости (по аналогии с «теоретической» прочностью по Френкелю). Установлено, что уровень предельно возможной твердости определяется процессами, контролирующими неупругую деформацию под индентором. В зависимости от типа кристаллической решётки, межатомной связи, энергии дефекта упаковки это может быть движение полных или частичных дислокаций, двойникование, фазовое превращение или микрорастрескивание [4].

1. С.А. Фирстов, Т.Г. Рогуль, О.А. Шут, *Деформация и разрушение материалов*, №1: 2 (2015).
2. K.S. Kumar, S. Suresh, M.F. Chisholm et al., *Acta Mater.*, **51**: 387 (2003).
3. С.О. Фирстов, Т.Г. Рогуль, В.Л. Свечников, *ФХММ*, **42**, №1: 113 (2006).
4. С.А. Фирстов, Т.Г. Рогуль, *Деформация и разрушение материалов*, №5: 1 (2011).

Модульовані наноструктури та критичні явища

В.Ф. Клепиков

Інститут електрофізики і радіаційних технологій НАН України, Харків, Україна

Поступове подолання технологічного бар'єру при переході матеріалознавчих досліджень в діапазон наномасштабів веде в подальшому і до вторгнення в зону фундаментального фізичного бар'єру, де опис зміни фізичних властивостей систем потребує нових ідей та моделей.

Опис просторової модуляції в наноструктурах потребує використання конкурентних та компенсаційних моделей на основі вищих градієнтів полів параметра порядку, що є аналогом калібрувального підходу. При цьому ланцюжок нових типів фазових переходів у процесі параметричної еволюції системи моделює критичну область та включає спонтанне порушення дискретної суперсиметрії, що характерно, як правило, лише для фізики високих енергій.

Інший спосіб уникнути високоенергетичного підходу до проблеми суперсиметричного фазового переходу в модульованих структурах полягає в описі спонтанного порушення симетрії для мезоскопічних систем при наднизьких температурах. Ще один шлях для створення модульованих наноструктур в упорядкованих середовищах (надпровідниках, магнетиках, сегнетоелектриках тощо) полягає у наномініатюризації вихрових ґраток (типу циліндрових доменів тощо). При цьому вирішення проблеми збільшення щільності доменів полягає як у мінімізації їх розмірів, так і у переході від двовимірних до тривимірних структур.

Роботу виконано за підтримки гранту № 62/16-Н цільової комплексної програми НАН України.

Calixarene based nanostructures for material and life science

V.I. Kalchenko

Institute of Organic Chemistry, N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine
vik@ioch.kiev.ua

As a class of bio-inspired host molecules, the calixarenes [1] form the host-guest supramolecular complexes with numerous bio-molecules (guests) by different ways. Either the calixarenes or their complexes, show extensive application for bio-medical research as modulators of the enzymatic Na^+ , K^+ -ATPase activity, inhibitor of fibrin polymerization, inhibitors of alkaline phosphatases, drug delivery systems. An application of the calixarenes toward radionuclides extraction, chemosensors constructions, functional nanoparticles, catalysts, gas storage, gene transfection and drug design will be discussed, emphasizing the interdisciplinary nature of opportunities within the field [2–5].

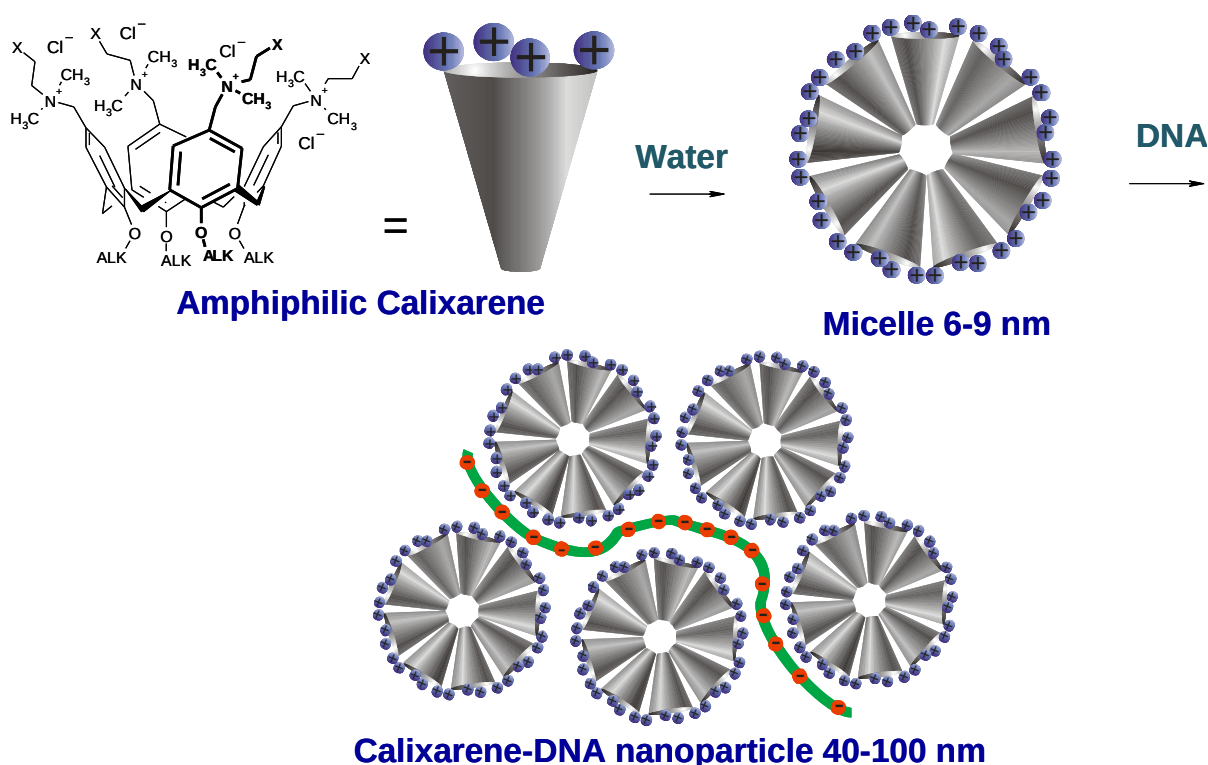


Fig. Self-assembly of cone-shaped amphiphilic calixarene and DNA compaction

1. *Calixarenes in the Nanoworld* (Eds. J.Vicens and J. Harrowfield) (Dordrecht, The Netherlands: Springer: 2007).
2. R.V. Rodik, A.S. Klymchenko, Y. Mely, and V.I. Kalchenko, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **80**: 189 (2014).
3. O.Y. Saiapina, S.G. Kharchenko, S.G. Vishnevskii, V.M. Pyeshkova, V.I. Kalchenko, S.V. Dzyadevych. *Nanoscale Research Letters* (2016); 11.105. DOI 10.1186/s11671-016-1317-9.
4. A. Karpus, O. Yesypenko, V. Boiko, R. Poli, J.-C. Daran, Z. Voitenko, V. Kalchenko, E. Manoury, *Eur. J. Org. Chem.* (2016); DOI: 10.1002/ejoc.201600208.
5. O.A. Yesypenko, M. A. Klyachina, M.V. Dekhtyarenko, V.V. Pirozhenko, S.V. Shishkina, V.I. Boyko, Z.V. Voitenko, and V.I. Kalchenko, *Supramolecular Chemistry* (2016); DOI.org/10.1080/10610278.2016.1167210.

Синтез та властивості нових супрамолекулярних і композиційних наноструктур, поглинаючих надвисокочастотне електромагнітне і нейтронне випромінювання

П.П. Горбик

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ, Україна
phorbyk@ukr.net

Метою роботи є одержання нових фундаментальних та прикладних знань щодо хімічного дизайну поверхні на атомному, молекулярному та кластерному рівнях, процесів самоорганізації та спрямованої організації структури, синтезу валентноутворених та супрамолекулярних наноструктур, хімічного конструювання наносистем з багаторівневою ієрархічною наноархітектурою та їх взаємодії з електромагнітним та нейтронним випромінюванням; створення на цій основі наукових засад перспективних для практичного впровадження новітніх нанотехнологій виготовлення наноструктурних матеріалів широкого функціонального призначення, ефективно поглинаючих електромагнітне випромінювання заданого діапазону спектру та нейтронну радіацію [1, 2].

Розроблено, виготовлено дослідні зразки та досліджено властивості нових перспективних для практичного використання багатфункціональних наноконпозиційних покриттів, що ефективно взаємодіють з електромагнітним випромінюванням надвисокочастотного діапазону. Для виготовлення матеріалу покриття використано комерційно доступні та економічні складові, зокрема такі, що широко використовуються в будівництві, та спеціально розроблені новітні нанорозмірні компоненти (Fe_3O_4 , $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{CuI}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, ZnFe_2O_4 , вуглецеві нанотрубки/ Fe_3O_4 , активоване вугілля/ Fe_3O_4 , тощо). Характеристики матеріалу покриття: коефіцієнт поглинання в діапазоні 6–60 ГГц становить 10–15 дБ (може варіюватись при необхідності); товщина покриття 8–12 мм; не підтримує горіння; звуко-, теплоізолювальний. Матеріал покриття характеризується високою адгезією до цегляних, заштукатурених, бетонних, металевих та дерев'яних поверхонь. Покриття може наноситись як на горизонтальні так і вертикальні поверхні. Всі складові покриттів є екологічно безпечними.

З метою створення новітніх наноструктур, що ефективно поглинають нейтронне випромінювання, здійснено хімічне конструювання багаторівневих наноконполімерів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Gd}_2\text{O}_3$ -S-S-карборан. Розроблено одностадійну методику синтезу наноконполімерів з структурою ядро/оболонка складу $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Gd}_2\text{O}_3$ (товщина оболонки може складати 1,9–5 нм). Імобілізацію орто-тіокарборану здійснено за реакцією тіол-дисульфідного обміну з дипіридилдисульфідом на поверхні наноконполімеру $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Gd}_2\text{O}_3$, попередньо модифікованого мезо-2,3-димеркаптосукциновою кислотою для одержання вільних -SH-груп. Кількість іммобілізованого карборану становила 0,07 ммоль/г. Методами РФ-спектроскопії підтверджено наявність бору та S-S-зв'язків на поверхні наноконполімеру.

Результати досліджень можуть бути використані при створенні поглинальних покриттів в актуальних діапазонах електромагнітного випромінювання та поглиначів нейтронної радіації широкого функціонального призначення.

Роботу виконано в рамках наукового проекту № 38/16-Н цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій».

1. P.P. Gorbyk, L.D. Lerman, A.L. Petranovska, S.P. Turanska, and Ie.V. Pylypchuk, *Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials, Applications of Nanobiomaterials* (Ed. Alexandru Grumezescu) (Elsevier: 2016).
2. П.П. Горбик, Р.В. Мазуренко, Г.М. Гуня, С.М. Махно, М.В. Абрамов, О.А. Васильєва. *Наноконполімерне захисне покриття* (Патент на корисну модель України № 108505. Опубл. 25.07.2106. Бюл. № 14/2016).

Формирование наноструктуры в Ti–Nb-сплаве при деформации в условиях высоких давлений. Новые дефекты мезоуровня

**Т.Е. Константинова, В.А. Белошенко, В.Н. Варюхин,
В.А. Глазунова, В.В. Бурховецкий**

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, Киев, Украина
matscidedp@aim.com*

Работами последних двух десятилетий убедительно показано, что интенсивная пластическая деформация является эффективным методом существенного повышения свойств металлических сплавов. Однако к настоящему времени образование наноструктур в гетерофазных и гибридных материалах изучено недостаточно. В данной работе рассмотрены структурные изменения при деформации низкотемпературного сверхпроводящего сплава Ti–40Nb (Т60). Образцы титан-ниобиевого сплава подвергались холодной пластической деформации с помощью равноканального многоугольного прессования (РКМУП), которое проводилось в несколько проходов. Структура образцов была изучена после 12 проходов, что обеспечивало истинную деформацию 9,84. В исходном состоянии сплав представлен крупными (1–3 мкм) зёрнами β -фазы и невысокой плотностью дислокаций. Исследование его структуры в деформированном состоянии с помощью микроскопии высокого разрешения на приборе JEM 2100F позволило обнаружить в сплаве целый ряд новых неожиданных дефектов и интерпретировать их с позиций мезоскопического подхода. В отличие от исходных недеформированных образцов, на изображениях структуры деформированного чётко видны упруго-пластические изгибы кристаллических плоскостей (диспланаций) с коллективным сдвигом ряда плоскостей на половину периода кристаллической решётки. Особенностью структуры деформированного сплава является наличие ряда новых мезодефектов в виде волнообразных возмущений, наносдвигов, кристаллографически развёрнутых нанофрагментов и сотовых структур (рис., а, б).

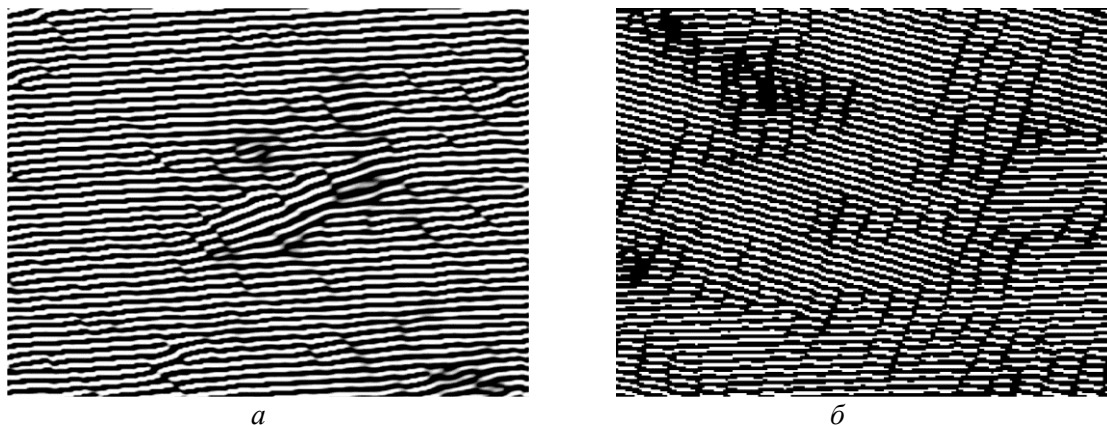


Рис. Изгибы плоскостей, наносдвиги, кристаллографически развёрнутые нанофрагменты (а); сотовые дефекты и наноструктура (б).

В кристаллической решётке сплава в целом наблюдаются значительные дисторсии. В результате взаимодействия указанных дефектов в сплаве возникает наноструктурное состояние. Возникновение в процессе деформации новых мезодефектов обусловлено размягчением межатомных связей вследствие разной скорости диффузии компонентов твёрдого раствора из-за различия их атомной массы и электронной структуры.

Магнітні властивості суперферомагнітного стану плівки з перпендикулярною анізотропією

С.М. Рябченко, М.М. Кулик, В.М. Калита

Інститут фізики НАН України, Київ, Україна
ryabch@iop.kiev.ua

Плівкові наногранулярні (НГ) композити з перпендикулярною ростовою магнітною анізотропією представляють значний інтерес, наприклад, для запису інформації, створення СВЧ-фільтрів, тощо. При практичному застосуванні важливим є врахування магнітної міжчастинкової взаємодії. У НГ композитах переважними є два типи міжгранульної магнітної взаємодії — диполь-дипольна і обмінна взаємодія. Міжгранульна обмінна взаємодія феромагнітного типу може приводити до утворення (СФМ) стану, в якому вектори магнітних моментів гранул співнаправлені.

Особливості перемагнічування наногранулярних систем з перпендикулярною анізотропією у СФМ стані за умови утворення супердоменів вивчені недостатньо. Процес перемагнічування ансамблів наночастинок у СФМ-стані, може значною мірою відрізнятися як від перемагнічування ансамблю Стонер–Вольфартівських частинок без обмінної міжчастинкової взаємодії, так і від перемагнічування звичайного феромагнетика.

Для визначення впливу СФМ-стану на властивості плівки з перпендикулярною анізотропією було теоретично і експериментально досліджено гістерезис та критичні явища перемагнічування СФМ-стану НГ-плівки з перпендикулярною анізотропією — $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ з 57.2 ат.% Co.

Було показано [1], що при перемагнічуванні перехід плівки із багатодоменового стану в однодомений відбувається критично. Величина критичного поля переходу в однорідний стан залежить від поля, що розмагнічує, анізотропії гранул та анізотропії міжчастинкової обмінної взаємодії. Одержано, що коерцитивна сила досліджуваної плівки в СФМ-стані має температурну залежність, яка відрізняється від формули Нееля–Броуна для анізотропних однодомених феромагнітних частинок (рис.), та має аномальну кутову залежність.

Показано, що температурно-кутові особливості коерцитивного поля являються результатом перемагнічування плівок шляхом руху меж між супердоменами, який відбувається за рахунок перевертання магнітних моментів частинок, що знаходяться в області меж між супердоменами, а основними чинниками, що впливають на коерцитивність є одночастинкова анізотропія, що блокує переорієнтацію магнітних моментів, та фактор розмагнічування плівки. Разом ці два фактори приводять до аномальної кутової залежності коерцитивного поля. Обмінне поле, що діє на частинки, що знаходяться на межах супердоменів, зі сторони прилеглих доменів є скомпенсованим, а тому обмінне поле може не впливати на коерцитивність НГ-плівки.

Запропонована модель [1], що враховує міжчастинковий обмін, описує перемагнічування плівки з перпендикулярною анізотропією в багатодоменовому СФМ-стані і пояснює одержані експериментальні результати кутових залежностей критичних полів переходу з супердоменного до однорідно намагніченого стану плівки.

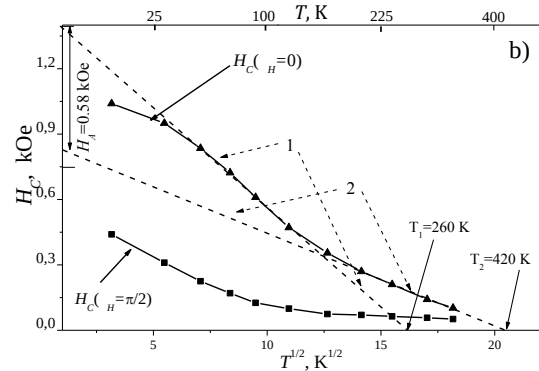


Рис. Експериментальні значення H_c в координатах $T^{1/2}$. Пунктирні лінії 1 та 2 — лінійні в $T^{1/2}$ апроксимації.

1. V.M. Kalita, M.M. Kulyk, and S.M. Ryabchenko, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **411**: 18 (2016).

Оптические нанокомпозиты на основе ионных жидких кристаллов с наночастицами металлов и полупроводников

Т.А. Мирная¹, Г.Г. Яремчук¹, В.Н. Асаула¹, Г.В. Климушева²

¹Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина

²Институт физики НАН Украины, Киев, Украина

mirnaya@ionc.kiev.ua

Создание наноструктурированных оптических материалов с квантовыми точками металлов и полупроводников важно для развития нелинейной оптики и систем преобразования оптической информации. Наиболее распространённым методом получения таких нанокомпозитов является контролируемый синтез в структурированных средах-матрицах, таких как цеолиты, молекулярные сита, мицеллы/микроэмульсии, гели, полимеры, стекла и жидкие кристаллы.

Особое внимание привлекают ионные жидкие кристаллы алканоатов металлов как своеобразные «нанореакторы» для синтеза наночастиц благородных металлов (Au, Ag) и полупроводников (CdS, CdSe, PbS, PbSe, ZnS, ZnSe и т.д.) желаемой формы и размера, а также для синтеза гетероструктур: полупроводник/полупроводник, металл/металл или метал/полупроводник типа ядро/оболочка [1–2]. Так, было показано, что размер синтезируемых наночастиц определяется ионным потенциалом жидкокристаллического расплава и может изменяться от 1 нм до 5 нм для халькогенидов металла и от 14 нм до 30 нм для благородных металлов.

Установлено, что застеклованные жидкие кристаллы алканоатов металлов с инкорпорированными наночастицами металла или халькогенида металла являются новыми фотонными и плазмонными материалами [2]. Их структура и свойства изучены методами электронной микроскопии, малоуглового рентгеновского анализа, спектроскопии оптического поглощения и флуоресценции, динамической голографии. Нелинейно-оптические характеристики определены, используя методику Z-сканирования.

Показано, что полученные оптические нанокомпозиты имеют хорошее оптическое качество, высокие значения кубической нелинейно-оптической восприимчивости ($\chi^{(3)} \approx 10^{-3}$ e.s.u.) и быстрый (ns–ps) нелинейно-оптический отклик [3].

Выявлено, что бислоистая смектическая структура нанокомпозитов даёт возможность осуществить запись динамических голограмм с высокой скоростью записи (наносекунды) и малыми временами релаксации (микросекунды), что важно для развития новых жидкокристаллических материалов для высокоскоростных оптических переключателей в телекоммуникационных системах.

1. T.A. Mirnaya, V.N. Asaula, S.V. Volkov, A.S. Tolochko, D.A. Melnik, and G.V. Klimusheva, *Physics and chemistry of solid state*, **13**, No. 1: 131 (2012).
2. G. Klimusheva, T. Mirnaya, and Yu. Garbovskiy, *Liquid Crystals Reviews*, **3**, No. 1: 1 (2015).
3. V. Rudenko, Y. Garbovskiy, G. Klimusheva, T. Mirnaya, and G. Yaremchuk, *J. Opt. Soc. B*, **33**, No. 4: 648 (2016).

Властивості графенових флейків, одержаних ультразвуковою обробкою графіту

**В.О. Юхимчук¹, М.Я. Валах¹, О.М. Грешук¹,
Р.Н. Аріф², А.Г. Рожин², М.Я. Скорик³**

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Київ, Україна

²Electronic Engineering Division, School of Engineering and Applied Science, Aston University, Birmingham, UK

³ТОВ «Наномедтех», Київ, Україна

yukhym@isp.kiev.ua

Графен на сьогодні є одним з найперспективніших матеріалів сучасної наноелектроніки. Інтерес являють як моношарові зразки, так і флейки, що містять два та більше (до 10) шарів. Вже відомі ряд методів одержання графену — інтеркаляція графіту, CVD епітаксія, графітізація SiC при високій температурі, високотемпературна сублимація полікристалічного SiC та ін. При цьому властивості графену можуть помітно відрізнятися в залежності від методу одержання, оскільки при цьому змінюються розміри графенових флейків, кількість наявних в них дефектів, зокрема вакансійних або крайових.

Нещодавно [1] було продемонстровано вельми продуктивний метод одержання графену за допомогою центрифугування графіту в N-methyl-2-pyrrolidone (NMP).

В нашій роботі запропоновано новий метод одержання графену, який поєднує два фактори: ослаблення взаємодії між шарами в графіті за рахунок введення туди молекул різних речовин з наступною дією на графіт ультразвуку з певною частотою і енергією (рис.) [2]. Остаточно сепарація графенових флейків від графітових нанокристалітів здійснювалася за допомогою центрифугування.

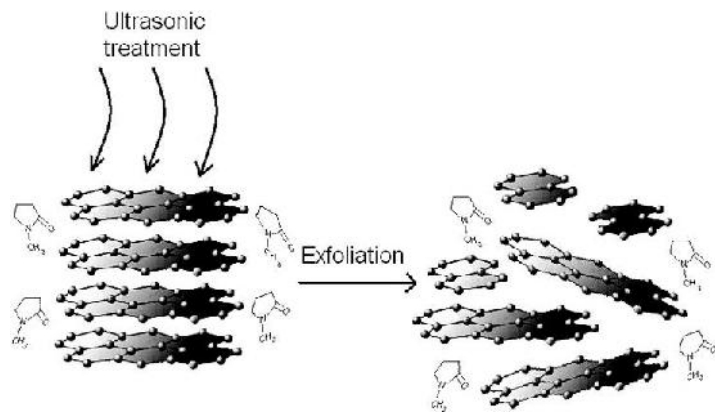


Рис. Схематичне зображення процесу одержання графенових флейків за допомогою ультразвукової обробки графіту в розчині NMP.

Зразки аналізувалися за допомогою сканувальної електронної мікроскопії та Раманівської спектроскопії. Остання, як відомо, є однією з найбільш інформативних діагностик графену. Продemonстрована можливість підвищення ефективності одержання графену та шарів на його основі з використанням розчину піролітичного графіту в NMP при одночасній дії на нього ультразвуку (УЗ). Варіювання часу УЗ-обробки дозволило встановити оптимальні режими одержання графенових флейків з різною кількістю моношарів. Показано, що обробка протягом 5 годин достатня для одержання колоїдного розчину графенових флейків, більшість з яких є одношаровими. Зі збільшенням часу УЗ-обробки зростає інтенсивність Раманівських смуг D та D' , пов'язаних з дефектами в графенових шарах. Оцінено середні відстані між дефектами при різних часах УЗ-обробки. Проаналізовано вплив вакансійних та крайових дефектів на співвідношення смуг $I_D/I_{D'}$ інтенсивностей дефектних смуг та встановлено, що переважаючим типом дефектів в є вакансії.

1. K.R. Paton et al., *Nature Materials*, **13**: 624 (2014).

2. V.O. Yukhymchuk, M.Ya. Valakh, O.M. Hreshchuk et al., *Ukrainian Journal of Physics* (in press).

Наноккомпозиты полианилина с дисульфидами молибдена и вольфрама как перспективные электроды для литиевых аккумуляторов и суперконденсаторов

О.А. Козаренко, О.Ю. Посудиевский, В.Г. Кошечко, В.Д. Походенко

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина
kozarenko-olga@ukr.net

Разработке различных перезаряжаемых источников питания уделяется большое внимание многих исследователей в связи с непрерывно растущими потребностями в хранении энергии для портативных электронных устройств, различных транспортных средств и т.д. Наиболее востребованными типами источников питания в данное время являются литиевые аккумуляторы, а также суперконденсаторы. Принципиальное различие между этими электрохимическими системами заключается в том, что аккумуляторы характеризуются высокими значениями удельной энергии (что даёт им возможность длительной автономной работы при не очень больших токовых нагрузках), а суперконденсаторы обладают значительно более высокими значениями удельной мощности (что позволяет эксплуатировать их при высоких токовых нагрузках на протяжении короткого времени).

Настоящая работа посвящена исследованию функциональных электрохимических свойств гибридных наноккомпозитов на основе полианилина (PAni) и 2D материалов, таких как MoS_2 и WS_2 в качестве активных компонентов электродов литиевых аккумуляторов и суперконденсаторов.

Для получения указанных наноккомпозитов нами был применён обладающий высокой производительностью экологически приемлемый механохимический метод, не требующий использования токсичных растворителей.

В результате проведённых исследований показана возможность механохимического получения гибридного наноккомпозита на основе PAni в состоянии основания эмеральдина и MoS_2 , в котором наночастицы неорганической компоненты ($n\text{MoS}_2$) покрыты тонким слоем (~ 20 нм) органического полимера. Установлено, что компоненты наноккомпозита $n\text{MoS}_2/\text{PAni}$ оказывают влияние на электрохимическое поведение друг друга. Также показано, что полученный наноккомпозит $n\text{MoS}_2/\text{PAni}$ может быть использован в качестве активного компонента катодов литиевых аккумуляторов. При этом материал характеризуется высоким значением удельной ёмкости ~ 270 А·ч/кг при скорости разряда C/10, которое обусловлено значительным увеличением удельной ёмкости компонент наноккомпозита — MoS_2 и PAni — в сравнении с их характеристиками в индивидуальном состоянии.

При помощи механохимического способа были получены наноккомпозиты PAni с наноструктурированными дисульфидами молибдена и вольфрама, — $n\text{MoS}_2/\text{PAni}$ та $n\text{WS}_2/\text{PAni}$, — с различным содержанием компонентов (25, 50 и 75 вес.%). В результате исследования электрохимических свойств полученных наноккомпозитов в качестве электродов суперконденсаторов установлено, что наибольшими значениями удельной ёмкости обладают наноккомпозиты с наибольшим содержанием полимера $n\text{MoS}_2/\text{PAni75}$ и $n\text{WS}_2/\text{PAni75}$ — 405 и 450 Ф/г соответственно. При этом наилучшие скоростные характеристики проявляют наноккомпозиты с наименьшим содержанием полимера (25 вес.%), что, вероятно, обусловлено наноразмерной толщиной плёнки полимера вокруг неорганических наночастиц, что может существенно облегчать ионный массоперенос в процессе заряда/разряда.

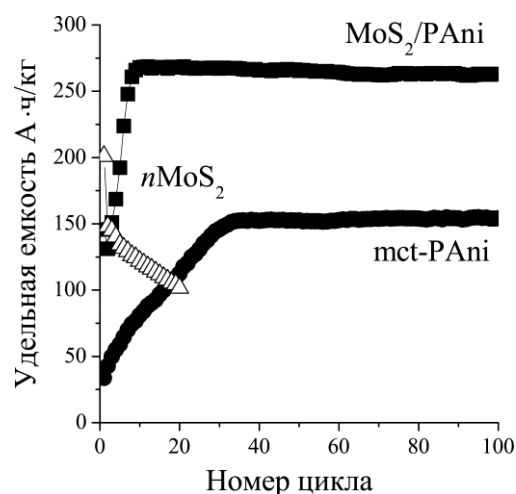


Рис. Циклирование заряда-разряда $n\text{MoS}_2/\text{PAni}$, mct-PAni и $n\text{MoS}_2$ (скорость разряда/заряда C/10).

Спектральні прояви взаємодії між біоорганічними молекулами та оксидом графену при кімнатних та криогенних температурах

В.О. Карачевцев, О.Ю. Іванов, В.О. Валеев, В.С. Леонтьєв, М.В. Карачевцев

Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України, Харків, Україна
karachevtsev@ilt.kharkov.ua

Завдяки унікальній комбінації кристалографічних та електронних структур, графен та його окислена форма оксид графену (GO) мають надзвичайні фізичні, хімічні і механічні властивості, які роблять цей наноматеріал привабливим для створення різноманітних наноінтерфейсів з унікальними параметрами. Їх комбінація з різними біоструктурами породжує нові нанобіогібридні наноматеріали з унікальними, в першу чергу, оптичними і електронними властивостями. Створення та вивчення наноструктур оксиду графену з біомолекулами є на сьогодні надзвичайно актуальним, як з точки зору фундаментальних досліджень нековалентних взаємодій між графеном та біомолекулами, так і завдяки широкому спектру їх можливого застосування.

Ця робота присвячена вивченню спектральних проявів нековалентної взаємодії оксиду графену з біоорганічними молекулами різної структурної організації, починаючи від біополімерів, та закінчуючи їх мономерними складовими (азотисті основи). Для досліджень використано гомополінуклеотид Poly(rC), нуклеотид 2'-дезокситидин-5'-монофосфат та азотисту основу — цитозин. Було проведено дослідження, як водних суспензій комплексів poly(rC)-GO, так і їх плівок, а також комплексів мономерних складових цього полімеру з оксидом графену. Водні суспензії polyC-GO, а також їх плівки досліджувалися за допомогою спектроскопії УФ- та видимого діапазону, а також інфрачервоної Фур'є-спектроскопії. Показано, що ці біополімери та їх складові можуть утворювати комплекси з GO, завдяки наявності функціональних груп взаємодіючих з кисневмісними групами оксиду графену (переважно через аміногрупи азотних основ), або завдяки π - π -взаємодії між азотистими основами та графеновою π -системою. Ця взаємодія має спектральні прояви, такі як зсув спектральних смуг або зміну ширини цих смуг, як у УФ-, так і у ІЧ-діапазонах.

Адсорбція олігонуклеотиду (rC)₁₀ на графен у водному оточенні була промодельована методом молекулярної динаміки (NAMD). В результаті було встановлено структури гібриду та одержано енергію зв'язку олігомеру з графеном. Показано, що адсорбція олігонуклеотиду (rC)₁₀ на площину графену із досягненням найбільш енергетично вигідної конформації відбувається, в основному, протягом перших 20–25 нс моделювання. У конформації, в якій 7 кілець цитозину знаходяться у стекингі з графеном, енергія зв'язку олігонуклеотиду з графеном сягає ≈ -144 ккал/моль.

У діапазоні 3800–200 см⁻¹ нами вперше були одержані ІЧ-Фур'є-спектри плівок лікарського препарату мінорної азотистої основи 5-фторурацилу (5FU), вирощених на плівках GO при кімнатних температурах та 6 К. Вперше було проведено порівняння ІЧ-Фур'є-спектрів плівок GO на мідному дзеркалі при 295 К та 6 К. Продемонстровано, що низькі температури мають незначний вплив на спектральні характеристики плівок GO, а багаторазове термоциклування між 6 К і 295 К не порушує цілісності плівок GO і їх тепловий контакт з мідним дзеркалом. Виконано порівняння ІЧ-Фур'є-спектрів молекул 5FU ізольованих у матрицях Ag і плівкових зразків, вирощених на різних підкладках. Зареєстровано посилення смуг поглинання тонкошарових плівок 5FU, вирощених на GO, у порівнянні з Si-підкладкою. Обговорюється зв'язок спектральних змін при відпалі плівок 5FU з поліморфізмом їх кристалічної структури.

Халконвмісні калікс[4]арени — нанорозмірні модулятори поляризації мембран мітохондрій

Л.Г. Бабіч¹, С.Г. Шликов¹, А.М. Кушнарєва¹, О.А. Єсипенко²

¹*Інститут біохімії ім. О.В. Палладіна НАН України, Київ, Україна*

²*Інститут органічної хімії НАН України, Київ, Україна*

babich@biochem.kiev.ua

Мітохондрії відіграють фундаментальну роль у забезпеченні функціональної активності клітин практично усіх тканин, у тому числі і м'язової. Важливе значення як з теоретичної, так і практичної точки зору має пошук оборотних ефекторів, що здатні модифікувати рівень поляризації внутрішньої мембрани цих органел. Калікс[4]арени, завдяки їх здатності утворювати комплекси з біологічно важливими молекулами та іонами, можуть впливати на перебіг різноманітних біохімічних процесів. Мета цього дослідження — з'ясувати вплив халконвмісних калікс[4]аренів на поляризацію мембран мітохондрій та рівень іонізованого Са у матриксі цих органел. В роботі використовували дві експериментальні моделі — суспензію клітин міометрія невагітних щурів та фракцію мітохондрій міометрія. Тестування відносних значень мембранного потенціалу $\Delta\psi$ мітохондрій проводили на протоковому цитометрі COULTER EPICS XLTM (Beckman Coulter, США) із використанням потенціалочутливого флуоресцентного зонда TMRM (tetramethylrhodamine methyl ester) ($\lambda_{\text{збуд.}} = 488$ нм, $\lambda_{\text{фл.}} = 590$ нм). Концентрацію іонізованого Са у мітохондріях міометрія визначали із використанням спектрофлуориметра QuantaMaster 40 компанії Photon Technology International та Ca^{2+} -чутливого флуоресцентного зонда Fluo 4AM ($\lambda_{\text{збуд.}} = 490$ нм, $\lambda_{\text{фл.}} = 520$ нм). Синтез халконвмісних калікс[4]аренів С-136, С-137 та С-138 проведено співробітниками Інституту органічної хімії НАН України (відділ хімії фосфоранів; завідувач відділу — член-кореспондент НАН України В.І. Кальченко, керівник групи — докт. хім. наук, професор В.І. Бойко).

Показано, що у водному середовищі (10 мМ Hepes (pH 7,4), 150 мМ NaCl) та органічному розчиннику (N,N-диметилформамід, ДМФА), калікс[4]арени С-136, С-137 та С-138 утворюють міцели та їм властива автофлуоресценція за умов збудження аргонним лазером (480 нм) та ресстрації флуоресценції за довжини хвилі 590 нм. Встановлено також, що у водному середовищі міцели калікс[4]аренів взаємодіють з потенціалочутливим зондом TMRM, що може вказувати на наявність негативного заряду у цих структурах. У ДМФА досліджувані калікс[4]арени не взаємодіють з зондом TMRM.

Інкубація пермеабілізованих дигітоніном клітин міометрія з калікс[4]аренами С-136 та С-137 у концентрації 10 μM веде до збільшення рівня поляризації внутрішньої мембрани мітохондрій в середньому на 70% у порівнянні з контролем. Калікс[4]арен С-138 не впливає на рівень поляризації мітохондріальної мембрани. Це може бути зумовлено тим, що калікс[4]арени С-136 і С-137 на нижньому ободі каліксаренової молекули містять дві амідохалконові групи, а калікс[4]арен С-138 — одну.

Поляризація мембран мітохондрій є ключовим фактором у визначенні функціональної активності цих органел. Відомо, зокрема, що накопичення іонів Са у матриксі мітохондрій залежить від мембранного потенціалу. Інкубація ізольованих мітохондрій міометрія, попередньо навантажених Ca^{2+} -чутливим флуоресцентним зондом Fluo 4AM, за присутності 10 μM калікс[4]аренів С-136, С-137 та С-138 у Mg, АТР-вмісному середовищі супроводжується зростанням рівня іонізованого Са у матриксі, тоді як у Mg-вмісному середовищі тільки наявність калікс[4]арену С-138 приводила до збільшення рівня досліджуваного катіона в органелах.

Автори припускають, що калікс[4]арени С-136 та С-137 можуть стати у нагоді за необхідності корекції рівня поляризації мембран мітохондрій.

Використання аналітичних методів на пучках іонів для дослідження покриттів із високоентропійних сплавів

В.В. Левенець¹, О.Ю. Лонін, О.П. Омельник¹, А.О. Щур¹, А.А. Андрєєв¹, В.Ф. Горбань²

¹Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України, Харків, Україна

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, Україна

levenets@kipt.kharkov.ua

Пучки іонів широко використовуються в якості інструменту як для модифікації поверхні твердих тіл, так і дослідження їх властивостей. Нами були використано пучок протонів з енергією до 2 МеВ для неруйнівного дослідження покриттів з високоентропійних сплавів складу TiZrNbHfNa і інших, одержаних методом розпилу сплаву катоду вакуумно-дуговим розрядом, а також матеріалів катоду.

Зразки вивчалися в вакуумі і атмосфері на аналітичному ядерно-фізичному комплексі Сокіл ННЦ ХФТІ. В вакуумному варіанті визначались товщина покриттів і елементний склад покриттів і катодів в діапазоні елементів від Li до U. Для цього використовувались метод миттєвих ядерних реакцій (МВЯР), збуджуваних протонами, з реєстрацією γ -випромінювання в діапазоні 100 кеВ–10 МеВ і метод характеристичного рентгенівського випромінювання (ХРВ), з реєстрацією випромінювання в діапазоні 1,5 кеВ–30 кеВ. Товщина покриттів із-за карбідної суті визначалась за допомогою ядерної реакції $^{12}\text{C}(p,\gamma)^{13}\text{N}$, з використанням резонансу з енергією протонів $E_p = 459$ кеВ в перерізі реакції. Приклад методики наведено на рис. 1. Одночасне використання двох аналітичних технологій дозволило визначити не тільки кількісний склад по основним елементам сплаву, а проаналізувати кількість С, Аг, N і виявити домішки V, Mn, Fe, Ni.

Для досліджень крупногабаритних зразків катодів пучок протонів було випущено через фольгу з Al в атмосферу. Методом ХРВ було визначено елементний склад зразків і проведено вивчення розподілу елементів по поверхні катодів. На рис. 2 показано рівномірність розподілу Me по поверхні катоду.

В доповіді приведено елементний склад матеріалів, рівномірність розподілу елементів по поверхні катодів, визначено вплив складу газів плазми на склад покриття, кореляцію між складом катоду і складом одержаного покриття.

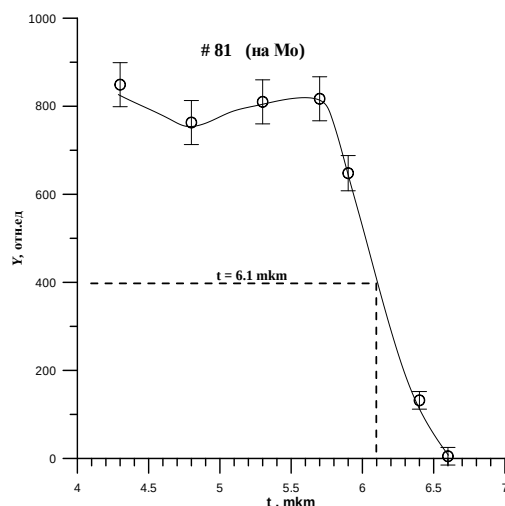


Рис. 1. Вихід випромінювання з енергією $E_\gamma = 2365$ кеВ з реакції $^{12}\text{C}(p,\gamma)^{13}\text{N}$ від товщини покриття.

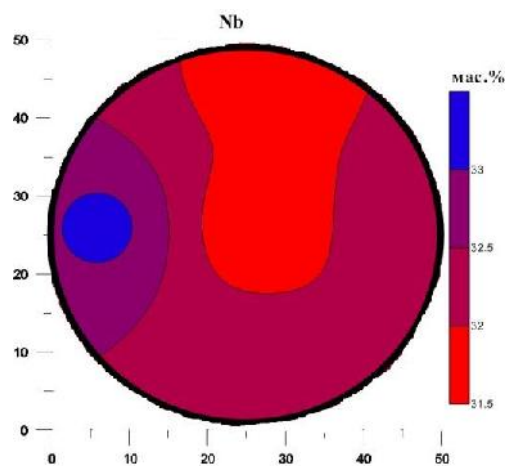


Рис. 2. Розподіл Nb по поверхні катоду.

(Ti, Nb, V, Cr)–Al–(C, N) MAX-phases-based multifunctional materials: preparation, structure and properties

**T.A. Prikhna¹, T.V. Basyuk¹, V.B. Sverdun¹, O.P. Ostash², A.D. Ivasyshin²,
M.V. Karpets³, T. Cabioch⁴, P. Chartier⁴, A.G. Kastornov³, V.T. Varchenko³,
V.E. Moshchil¹, A.P. Shapovalov¹, L. Javorska⁵, A. Kalinka⁵,
J. Cyboron⁵, S.N. Dub¹, Y.D. Filatov¹, V.V. Kovylaev³, L.I. Chirko⁶,
Y.V. Chaykovskiy⁶, A.A. Osadchiy¹, D.V. Sokaluk¹, V.N. Tkach¹, A.V. Starostina¹**

¹Bakul Institute for Superhard Materials, N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine

²Karpenko Physical-Mechanical Institute, N.A.S. of Ukraine, Lviv, Ukraine

³Frantsevich Institute for Problems in Materials Science, N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine

⁴Universite de Poitiers, Laboratoire PHYMAT, Chasseneuil Futuroscope Cedex, France

⁵The Institute of Advanced Manufacturing Technology, Kraków, Poland

⁶Institute for Nuclear Research, N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine

prikhna@mail.ru; prikhna@ukr.net

MAX-phases belonging to the class of ternary nanolaminated nitrides and carbides with general formula $M_{n+1}AX_n$ (n varies from 1 to 3; M —transition metal; A —element of subgroup IIIA–IVA; X —carbon or nitrogen). MAX-phases-based materials combine best properties of metals and ceramics and have a lot of prospects for effective application in industry (in energetics, aviation, cosmonautics, electrical engineering, etc.) MAX phases of (Ti, Nb)–Al–(C, N) systems are considered as the most light and stable at high temperatures, while that of (V, Cr)–Al–C systems demonstrate one of the best oxidation resistance and one of the highest value of the hardness among the known MAX phases and have good resistance under ion-irradiation at elevated temperature.

The paper considers preparation processes (in vacuum, in Ar at 0.1 MPa, by hot pressing at 30 MPa, under high 2 GPa pressure) of materials based on (Ti, Nb, V, Cr)–Al–(C, N) MAX phases of 211, 312 and 413 structural types and their solid solutions for application in hydrogen fuel cells as interconnect material, as damping materials for machining process, for electrical contacts and as polishing powders. The results of the materials structure (using x-ray with Rietveld refinement, SEM and Auger spectroscopy), mechanical characteristics (macro-, micro- and nanohardness, fracture toughness, Young modulus, friction coefficient), oxidation resistance in air, mechanical stability in hydrogen, long-term stability in air (1000 h at 600°C) are presented. Several highly dense materials based on solid solutions with 413 and 312 structures of (V, Cr)–Al–C systems were synthesized and studied for the first time. The oxide film (mainly from Al_2O_3 and TiO_2) formed on the surface of the highly dense ($\rho = 4.2\text{--}4.27\text{ g/cm}^3$, porosity 1–3%) materials based on nanolaminated MAX phases (which contain (1) 89–94 wt.% of Ti_3AlC_2 , (2) 64 wt.% of (Ti, Nb) $_3AlC_2$ or (3) 83 wt.% of Ti_2AlC , the rest been TiC and Al_2O_3 inclusions) manufactured by hot pressing (at 30 MPa) made them highly resistant in air at high temperatures: after 1000 hours of exposition at 600°C and they demonstrated a higher resistance against oxidation than chromium ferrite steels (Crofer GPU and JDA types) which are used as interconnect material for hydrogen fuel cells. Besides MAX phases are in 1.7 times lighter. The results of electrical resistivity study at room temperature and after heating at 600°C for 390 h of the MAX-phases based materials with and without silver coatings will be presented. The material contained 89 wt.% of Ti_3AlC_2 exhibited microhardness $H_V = 4.6\text{ GPa}$ (at 5 N), hardness $HV_{50} = 630\text{ MPa}$ (at 50 N) and $HRA = 70$ (at 600 N), bending strength = 500 MPa, compression strength 700 MPa, and fracture toughness $K_{IC} = 10.2\text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$. It is resistant against high-temperature creep and after being kept in H_2 at 600°C for 3h its bending strength was practically unchanged and was for 40% higher than that of Crofer steel, while its stability in air at 600°C was even for 75% higher.

The results of study of friction coefficient (in pair with steels) and stability in radiation environment of the Ti_3AlC_2 -based materials will be under the discussion.

Новые перспективные свойства графеноподобных дихалькогенидов *d*-переходных металлов

Л.М. Куликов

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина
leonid.kulikov@mail.ru

Начиная с 2011 г., наблюдается стремительное развитие крупномасштабных исследований новых свойств неорганических структурных аналогов графена — дихалькогенидов *d*-переходных металлов ($2H-MCh_2$, $M = Mo, W, Re, Nb, Ta$; $Ch = S, Se, Te$) в виде атомных слоёв, наночастиц с несколькими слоями ('inorganic graphene-like nanoparticles', 'nanosheets', 'layers'). Вновь созданные многочисленные научные центры ориентированы на комплексное изучение графена и графеноподобных $2H-MCh_2$ (КНР, США, Великобритания, Япония, Южная Корея и др.).

На основании последних научных публикаций и результатов собственных систематических исследований анализируются: преимущества графеноподобных $2H-MCh_2$, а также отличия их физических свойств от аналогичных характеристик др. типов наночастиц; состояние исследований в области нанотехнологий графеноподобных $2H-MCh_2$; существующие проблемы создания новых нанотехнологий графеноподобных $2H-MCh_2$ и управления их структурно- и поверхностно-чувствительными свойствами; последние результаты исследований структурно- и поверхностно-чувствительных физических, химических и физико-химических свойств графеноподобных $2H-MCh_2$ (в сравнении с графеном). Представлен анализ возможных вариантов решения существующих проблем по управлению полупроводниковыми свойствами графеноподобных $2H-MCh_2$: процессы интеркаляции в нанотехнологиях и регулировании свойств, легирование, особенности реальных $2D$ -наноструктур и состояния их поверхности, наногетеропереходы $2D/2D$ (в т.ч. графен, $0D$, $1D$, $3D$), квантовые точки.

Показано, что графеноподобные дихалькогениды $2H-MCh_2$, их многочисленные наноконпози́ты различной размерности (гибридные наноматериалы и системы), а также интеркаляционные нанопазы перспективны для создания многофункциональных $2D$ -наноматериалов, в частности: твёрдые, радиационно-стойкие, электропроводящие $2D$ -наносмазки для космических и наземных условий эксплуатации при высоких и низких температурах, в атмосфере водорода и медицинском оборудовании; добавки твёрдых $2D$ -наносмазок к промышленным маслам и смазкам для улучшения их триботехнических параметров (авиакосмическая техника, машиностроение, нефте- и газодобыча, транспорт, военная техника, металлургия и т.п.); химические источники тока, суперконденсаторы, солнечные батареи; нанокатализ, фотокатализ на полупроводниковых наночастицах в видимой области спектра (водородная энергетика, экология). По результатам последних исследований (с 2011 г.) представлен анализ достижений в новейших областях перспективного применения графеноподобных $2H-MCh_2$: наноэлектроника, нанооптоэлектроника, нанофотоника, полупроводниковые наномембраны, химические источники тока высокой ёмкости и суперконденсаторы, наноматериалы биомедицинского назначения (терапия, доставка лекарств), газовые, электрохимические наносенсоры и нанобиосенсоры; наносорбенты, нанофотокатализаторы. Особое внимание уделяется перспективам дальнейшего целенаправленного развития $2D$ нанотехнологий графеноподобных слоёв и наночастиц $2H-MCh_2$.

Представлены выводы о необходимости развития систематических междисциплинарных исследований графеноподобных $2H-MCh_2$ наряду с графеном, направленных на изучение их фундаментальных и прикладных свойств, а также инновационного потенциала с целью создания многофункциональных $2D$ -наноматериалов нового поколения.

Магнітна динаміка мезоскопічних систем

В.О. Голуб

Інститут магнетизму НАН та МОН України, Київ, Україна
golub@imag.kiev.ua

Магнітні наноструктури зараз активно досліджуються, оскільки вони розглядаються як альтернатива до існуючої напівпровідникової електроніки. Суттєвим недоліком існуючих на сьогодні систем напівпровідникової є принципова обмеженість швидкості їх дії, яка обумовлена процесами перезарядки її елементів, а також досить високі енергетичні затрати на запис–перезапис інформації. Основною альтернативою цим системам на сьогодні є системи, які працюють на магніторезистивному та магнітооптичному ефектах. Використання таких систем теоретично дає можливість збільшити швидкість запису–зчитування інформації на кілька порядків при застосуванні в якості комірок пам'яті багат шарових магнітних структур та збереженні високої щільності запису. Крім того, використання сіток магнітних елементів та магнітонних кристалів дозволяє створити генератори та фільтри терагерцового діапазону, параметрами яких можна керувати за допомогою електромагнітних полів, і які можуть бути інтегровані в сучасні мікросхеми.

Дана доповідь присвячена експериментальному дослідженню магнітної динаміки систем магнітних нанoeлементів субмікронного та нанометрового розміру. Основна увага буде приділятися впливу розмірів нанoeлементів на їх резонансні властивості як у випадку відсутності взаємодії між окремими елементами, так і при наявності магнітостатичної та обмінної взаємодії між ними.

Буде проаналізовано виникнення магнітостатичних спінових хвиль в сітках магнітних нанодисків при наявності та відсутності аксіальної симетрії руху вектора намагніченості.

Буде розглянуто вплив магнітостатичної та магнітної взаємодії на формування магнітної анізотропії в таких системах.

В доповіді також буде представлено новий тип магнітних наноструктур — мезоскопічні двійникові структури в тонких епітаксialьних плівках феромагнітних сплавів з пам'яттю форми. Будуть продемонстровані результати, які свідчать про суттєвий вплив феромагнітного та антиферомагнітного обміну на межах двійників на магнітні властивості періодичних мезоскопічних двійникових структур, що утворюються в епітаксialьних плівках NiMnGa та NiMnSn.

Також буде представлено ще один незвичайний приклад самоорганізації, коли на поверхні плівок NiMnGa, осаджених на монокристалічну підкладку MgO, формується періодична сітка нанодотів. Такі плівки мають явно виражену кристалічну та магнітну структуру. Вони демонструють незвичайні магнітні властивості і дуже цікаві для практичного застосування в нанoeлектроніці.

Влияние термообработки в воздушной среде на оптические свойства застывших плавов EuSe и EuIn_2Se_4 в NaCl-KCl

Л.Ф. Кошкина

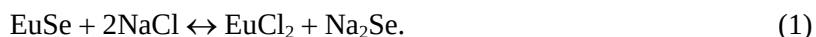
Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса, Украина
vividfox500@gmail.com

Наноструктуры халькогенидов металлов находят широкое применение в качестве материалов для лазеров, светодиодов, солнечных батарей, биометок и в других областях техники [1]. Стандартным методом их получения является синтез в водных и неводных системах с участием стабилизаторов различной природы.

Изучены оптические свойства застывших плавов EuSe и EuIn_2Se_4 в системе NaCl-KCl эквимолярного состава. При понижении температуры наступает пересыщение раствора-расплава, что вызывает множественную кристаллизацию растворенного вещества с образованием ультрадисперсных частиц. Их формирование приобретает лавинообразный характер в точке полной кристаллизации расплава, которая препятствует последующему росту частиц [2]. Сформированные в застывших плавах наноструктуры проявляют интенсивную люминесценцию в голубой области спектра (400–450 нм) благодаря $5d-4f$ -переходам в ионах Eu(II) .

Слабо выраженная люминесценция, обусловленная $4f-4f$ -электронными переходами в ионах Eu(III) , указывает на процессы окисления при термообработке в воздушной среде. Наличие продуктов окисления оказывает влияние на оптические свойства, в частности, спектры диффузного отражения и ИК спектры пропускания застывших плавов EuSe и EuIn_2Se_4 в NaCl-KCl .

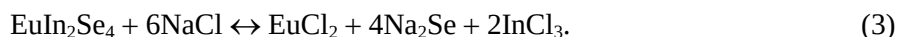
Растворимость в солевом расплаве обусловлена реакцией двойного ионного обмена с одним из компонентов (NaCl) [3]:



Второй компонент солевой смеси, KCl является определяющим в реакции комплексобразования с одним из продуктов обменной реакции, а именно, EuCl_2 [3–5]:



Это способствует повышению растворимости EuSe в расплаве системы NaCl-KCl . В случае EuIn_2Se_4 процесс растворения можно представить уравнением более сложной обменной реакции [6]:



Дополнительными процессами в данном случае являются реакции комплексобразования по следующим схемам:



Таким образом, состав продуктов взаимодействия бинарного и сложного селенидов с расплавом NaCl-KCl существенно различается. Поскольку комплексобразование по схемам (4), (5) заметно более выражено, чем по схеме (2), растворимость EuIn_2Se_4 в солевом расплаве должна быть существенно выше, чем EuSe , что способствует резкому увеличению интенсивности люминесценции при замене простого аниона (Se^{2-}) на сложный ($\text{In}_2\text{Se}_4^{2-}$) при термообработке вышеуказанных систем в среде атмосферного воздуха.

1. В. Грибачев, *Компоненты и технологии*, **9**: (2009).
2. О. Смакула, *Монокристаллы: выращивание, изготовление та застосування* (Київ: Рада: 2000).
3. В.Ф. Зинченко, С.А. Павлинчук, С.Б. Мешкова, З.М. Топилова, *Расплавы*, **6**: (2013).
4. Б.Г. Коршунов, В.В. Сафронов, *Галогенидные системы* (Москва: Металлургия: 1984).
5. В.Ф. Зинченко, О.Г. Ерёмин, Г.А. Тетерин, Е.И. Шелихина, В.П. Антонович, И.П. Ковалевская, *Расплавы*, **5**: (1995).
6. В.Ф. Зинченко, С.А. Павлинчук, С.Б. Мешкова, В.Е. Чигринов, *Укр. хим. журн.*, **78**, № 11: (2012).

Нові можливості багатопараметричної фазоваріаційної діагностики наносистем

**С.В. Дмитрієв, В.Б. Молодкін, М.Г. Толмачов, О.С. Скакунова,
С.В. Лізунова, Р.В. Лехняк, К.В. Фузік, Г.О. Веліховський,
О.П. Васькевич, В.В. Лізунов, А.А. Катасонов**

Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна
dsv2003@ukr.net

Динамічна теорія розсіювання рентгенівських променів, нейтронів і електронів у кристалах з мікро- та нанодфектами дозволяє коректно описувати інтенсивність дифракції і будувати на цій основі високоінформативні методи діагностики структури виробів нанотехнологій. При цьому, в порівнянні з кінематичною теорією розсіювання, динамічна теорія має значно більшу, на порядки величини, чутливість до дефектів у кристалах. Механізм такого колосального підвищення чутливості динамічної теорії було нещодавно відкрито і полягає у впливі дефектів не лише на дифракцію, а також і на заломлення і екстинкцію випромінювання в кристалі. В результаті дефекти впливають не лише на амплітуду, як у кінематичному випадку, а й на фазу дифрагованої хвилі, що забезпечує експоненційний внесок дефектів у динамічну картину розсіювання.

Враховуючи встановлену суттєву відмінність фізичних процесів при кінематичному і динамічному розгляді, враховано вплив дисперсійного механізму і на структурно чутливі параметри динамічної теорії (статичний фактор Кривоглаза, який до цього часу неправомірно переносився з кінематичної теорії, та фактор екстинкції за рахунок розсіювання на дефектах). Такі нові фактори одержано, і проаналізовано їх кількісну і якісну відмінність від традиційних. Ця відмінність полягає у суттєвих змінах їх залежності від характеристик дефектів та у появі суттєвих залежностей від умов експерименту.

Умови експерименту впливають не просто на величини динамічних факторів, а й на характер залежності їх від дефектів. В результаті, при врахуванні дисперсійного механізму, керуючи умовами експерименту, можна не лише керувати внеском від дефектів, а й змінювати їх приналежність до того чи іншого класу за класифікацією М. О. Кривоглаза. Тобто за рахунок вибору умов розсіювання дефекти першого класу можуть проявлятися в картині розсіювання як дефекти другого класу. Оскільки для дефектів другого класу характерне домінування дифузного розсіювання, яке формується на статичних відхиленнях атомів через дефекти, то це дозволяє ще більше підсилити внесок дефектів у картину розсіювання і, як наслідок, надійність і точність діагностики.

Giant thermoelectric power of ferromagnetic nanocomposites $\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ in magnetic field

**G.V. Lashkarev¹, M.V. Radchenko¹, M.E. Bugaiova¹, A.Ye. Baibara¹, W. Knoff²,
T. Story², L.A. Krushynskaya³, Y.A. Stelmakh³**

¹*I.M. Frantsevykh Institute for Problems of Material Science, N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

²*Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland*

³*E.O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

geolash@ipms.kiev.ua

Ferromagnetic $\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ nanocomposites (FMNC) represent two phase material, in which Co nanoparticles (NP) are distributed in dielectric matrix Al_2O_3 . The scientific and application importance of such materials is due to their spin dependent properties. FMNCs attract attention as artificial materials with predicted magnetic structure. Throughout technological control of size, shape, and concentration of single-domain ferromagnetic nanoparticles (NPs) one can impart to FMNC the required magnetic and electrical properties. Layers of composites were deposited by two the help of two crucible evaporation by electron beams.

Investigations of thermoelectric power (TEP) were carried out in the temperature region of 90–300 K in magnetic fields up to 5 kOe.

At Co content below percolation threshold (PT) (34 at.%) we observed the phenomenon of strong TEP enlargement (5 times and more) at temperature region (90–300 K) at switching on the magnetic field of 5 kOe.

We suppose that the giant TP in magnetic field is due to a jumping mechanism of the electron transport via magnetic centres in the conditions of a temperature gradient. Co NP_s play role in electron transport below PT.

For dielectrics the main mechanism for electron transport is the hopping electron between the centres of localization [1]. At hopping type conduction with variable range of jumps electron transport in temperature gradient is spin-dependent, if centres of electron localization are magnetic ones i.e. contain cobalt. Magnetic moments of such magnetic centres (MC) can be oriented by an external magnetic field. The jump conduction mechanism realizes via centres of electron localization located near the Fermi level E_F . Energy position of MC without electron is higher than E_F , while the centres occupied by electrons are settled at energies below E_F . Their magnetic moments are oriented randomly at $H = 0$. When an external magnetic field is switched on, magnetic moments of empty magnetic centres as well as spins of electrons (s) hopping to them, become oriented parallel to one another by the field. In the last case the potential barrier for electron jumps and a scattering by spin disorder become lower.

The energy of the centre, which was left by an electron, increases, and its energetic position becomes higher than E_F . At the same time MC, which is occupied by an electron lowers its energy to a position below E_F . When a temperature gradient is applied to FMNC electron movement becomes directional and at switching on a magnetic field the drift velocity increases because of the parallel directions for electron spins and magnetic moments of centres containing Co, between which these jumps occur. Such spin-dependent movement of electrons in temperature gradient at the presence of magnetic field leads to the giant magnetic TEP also because the scattering of electrons becomes less intensive because of magnetic disorder decrease. Besides that the activation energy ε_p of jumps in the case of $s \uparrow \uparrow M$ becomes smaller than in the case of their random orientation ε_r ($\varepsilon_p < \varepsilon_r$). The TP magnitude in magnetic field increases with a decrease of a temperature due to the thermal disorientation weakening of magnetic moments for MCs and electrons.

Discovered unusual phenomenon can be a basis for a development of high magnetosensitive detectors for different applications.

1. N.F. Mott, E.A. Davis, Electronic processes in non-crystalline materials (Moscow: Mir: 1974).

Spin-current resonances in a magnetically inhomogeneous low-dimensional conducting systems

O.V. Charkina, A.N. Kalinenko, A.I. Kopeliovich, P.V. Pyshkin, A.V. Yanovsky

B.I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, N.A.S. of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

Spin accumulation in conducting nanosystems remains a problem of continuous keen interest [1]. Its dynamic aspect was investigated for the first time in [2]. In a conductor with inhomogeneous magnetic properties a nonequilibrium spin concentration generates forces acting on the spin components of the carriers and exciting coupled spin-current oscillations (we call them a ‘spin pendulum’). In this study, we consider the possibility of spin-current resonances in a two-dimensional conducting ring in a non-quantizing magnetic field. As an example, the above effects are examined in a nondegenerate electron system over the liquid helium surface (ESLH) and in two-dimensional semiconducting heterostructures. Magnetic inhomogeneity of these systems can be induced in various ways, for example, by introducing nonequilibrium concentrations of magnetic impurities, applying spatially inhomogeneous magnetic fields or inhomogeneous electrostatic gate fields commonly used in experiments on heterostructures.

In this work, we dealt with the high-frequency transport in magnetically inhomogeneous low-dimensional systems, namely, a two-dimensional conducting ring having an inhomogeneous collinear magnetic structure. We investigated theoretically transport effects there in the hydrodynamic approximation and at relatively high frequencies of the external field. New resonances involving the spin degree of freedom have been found. They are related to new hybrid oscillations in the system, namely, the ‘spin pendulum’ type oscillations interacting with cyclotron type and magnetoplasma oscillations. For example, the figure illustrates the effect of current attenuation along the ring at $\omega < \omega_s$ in the case of degenerate electron statistics $\omega_s \approx v_F \delta / L$ (v_F is the Fermi velocity, L is the ring length, δ is the relative variation of the magnetic field in the ring) which clearly shows suppressing of the magnetoresistance at decreasing frequency. The reason is that the current-produced spin non-uniformity accumulates and retards the current. In summary, it has been shown that the frequency dependence of the radial electric conductivity of the ring exhibits resonances corresponding to new hybrid oscillations in such systems. The oscillation frequencies are essentially dependent on the applied electric and magnetic fields and the spin condition of the system.

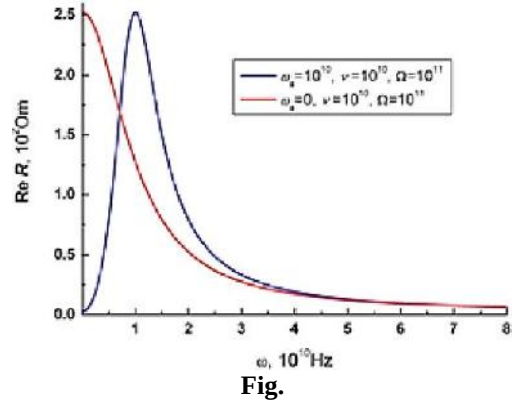


Fig.

This research was made possible in part by the N.A.S.U. Complex Basic-Research Program Grant No. 4/16-N and Grant No. 1.4.10.26.3/F26-3/.

1. Insight, *Spintronics Nature Mater.*, **11**: 367 (2012); I. Žutić, J. Fabian, and S. D. Sarma, *Rev. Mod. Phys.*, **76**: 323(2004).
2. R.N. Gurzhi, A.N. Kalinenko, A.I. Kopeliovich, P.V. Pyshkin, and A.V. Yanovsky, *Phys. Rev. B*, **73**: 153204 (2006).

Наноинжиниринг ансамблей наночастиц металлов и полупроводников

Н.А. Матвеевская¹, Т.Г. Бейник¹, Н.В. Бондарь²

¹Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, Украина

²Институт физики НАН Украины, Киев, Украина

matveevskaya@isc.kharkov.ua

Поиск новых наноструктурированных материалов для создания высокоселективных биологических и химических сенсоров, новых оптических и нелинейно-оптических устройств на основе ансамблей нанокристаллов (НК) золота и полупроводников является актуальной задачей современного материаловедения. Основные требования к таким материалам — обеспечение монодисперсности и заданного размера НК, предотвращение процесса агломерации в ансамбле.

Метод темплатного синтеза позволяет создавать ансамбли монодисперсных изолированных нанокристаллов на различных темплатах с регулируемой плотностью заполнения темплаты, а выбор типа и материала темплаты даёт возможность регулировать спектральные характеристики ансамблей НК золота и полупроводников.

Высокая поверхностная активность и возможность модификации поверхности позволяют использовать сферы SiO_2 как темплаты для получения гетерочастиц с более сложной структурой — «ядро–оболочка», где ядро определяет морфологию и геометрические характеристики, а оболочка — функциональные свойства гетеронаноструктуры.

Особенностью сферических наночастиц SiO_2 является зависимость активности поверхностных силанольных групп SiO_2 от кривизны поверхности сферы. Возникает возможность управлять структурой и морфологией внешней оболочки из нанокристаллов металлов и полупроводников на поверхности нанотемплат, изменяя размер темплаты, а изменяя размер ядра, материал, структуру и морфологию внешней оболочки, направленно изменять свойства наноструктур.

В работе предпринята попытка реализовать идею наноинжиниринга наночастиц золота и полупроводников и структурного дизайна наночастиц типа «ядро–оболочка» — возможности управления размерами, морфологией и структурой таких наночастиц. Концепция дизайна такого наноматериала базируется на умении управлять морфологией, структурой, геометрическими параметрами нанокристаллов золота и полупроводников.

Методом коллоидного синтеза получены изолированные монодисперсные наночастицы золота различной морфологии: сферической формы диаметром 5–10 нм, эллипсоидальной формы в диапазоне размеров по длине от 25 до 50 нм и в виде наностержней и нанозвёзд в диапазоне размеров 50–100 нм и наночастицы PbS , CdS в диапазоне размеров 4–15 нм. Методом темплатного синтеза получены ансамбли изолированных НК Au различного размера и морфологии на кварцевых и стеклянных макротемплатах. Изучен процесс формирования ансамблей нанокристаллов Au и полупроводников PbS , CdS различного размера и морфологии на поверхности нанотемплат из сферических субмикрочастиц SiO_2 диаметром 100–600 нм.

Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии исследована морфология, состав и структура полученных ансамблей нанокристаллов Au и полупроводников PbS , CdS на макро и нанотемплатах. Изучены их оптические свойства.

Показана зависимость энергии плазмонного резонанса для НК Au на диэлектрических нанотемплатах от их размера, что даёт возможность управлять положением максимума плазмонного резонанса в ансамблях НК Au в широком интервале длин волн. Исследовано влияние отношения размеров ядро/нанокристалл и степени заполнения поверхности ядер нанокристаллами на оптические свойства гетеронаноструктур: проявление размерного квантования энергии экситонов в спектрах поглощения полупроводников и размерную зависимость частоты поверхностного плазмонного резонанса металлов.

Структура твердофазних з'єднань жароміцних сплавів, одержаних з використанням наноструктурованих присадкових матеріалів

С.І. Кучук-Яценко, І.В. Зяхор, М.С. Завертанний, А.О. Наконечний

Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, м. Київ, Україна
zyakhor2@ukr.net; zyakhor@paton.kiev.ua

Актуальною проблемою вітчизняного авіаційного двигунобудування є розробка газотурбінних двигунів (ГТД) на основі зварних роторів компресора (рис. 1) і турбіни. Досвід провідних світових виробників ГТД свідчить про перспективність застосування технологій зварювання тиском нікелевих жароміцних сплавів (ЖС) — деформованих (диск) і ливарних (лопатки).

Проблеми одержання якісних з'єднань ЖС пов'язані з різними теплофізичними характеристиками матеріалу лопатки і диска, значним опором деформації ливарних сплавів майже до температури плавлення, високою схильністю до утворення тріщин. У з'єднаннях, одержаних канонічними технологіями контактного стикового зварювання (КСЗ) і зварюванням тертям (ЗТ), виявляються дефекти і структурна неоднорідність у вигляді прошарку зі змінним хімічним складом, що є наслідком локального плавлення приконттактних об'ємів сплавів. Попередніми дослідженнями авторів встановлено ефективність використання перехідних елементів і присадкових наноструктурних матеріалів у вигляді наночастинок фольг (НФ) у якості активаторів процесу нероз'ємного з'єднання ЖС.

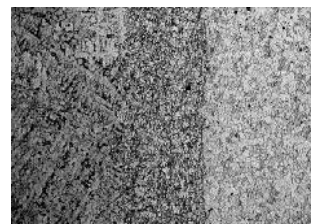
Використання НФ забезпечує локалізацію процесів тепловиділення та деформації у процесі КСЗ і ЗТ, при цьому активація поверхонь, що зварюються, забезпечується при суттєво менших значеннях енерговнесення, що зменшує ризик утворення тріщин. Однак технології зварювання з використанням НФ мають не тільки запобігти розтріскуванню та утворенню інших дефектів, але й забезпечити заданий рівень механічних властивостей з'єднань, що залежить від хімічного складу і структури металу у зоні з'єднання (ЗЗ), розміру зерна, об'ємної частки та морфології зміцнювальних фаз — γ' -фази $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ і карбідів.

Досліджували структуру з'єднань сплавів ВЖЛ12У і ХН73МБТЮ, одержаних КСЗ і ЗТ з використанням НФ-систем Ti/Al , Ni/Al , Ni/Cr , Ti/Co , $(\text{TiNb})/\text{Al}$. Встановлено технологічні фактори, які забезпечують формування з'єднань без дефектів (тріщин, пор, оксидних фаз) і хімічної неоднорідності у вигляді залишків НФ. Наприклад, ЗЗ, одержаного КСЗ через НФ системи Ni/Al (рис. 2, а), має дрібнозернисту рівновісну структуру з боку обох сплавів незалежно від розміру структурних елементів основного металу (ОМ) сплавів. У з'єднаннях КСЗ спостерігається різкий перехід від дендритної структури ОМ сплаву ВЖЛ12У до дрібнозернистої у ЗЗ, на відміну від з'єднань при ЗТ, де ЗЗ складається із декількох зон з різним розміром зерна. Характерною є різка зміна концентрації елементів у перехідній зоні.

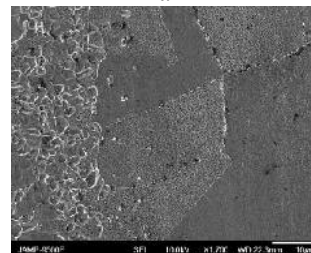
У стані після зварювання γ' -фаза в ЗЗ з боку сплаву ХН73МБТЮ повністю розчинена на глибину до 3 мм, а з боку сплаву ВЖЛ12У спостерігаються дисперсні частки γ' -фази розміром до 20 нм, що свідчить про її розчинення у процесі зварювання і повторне виділення у процесі охолодження з'єднання. Проведення відповідної термічної обробки забезпечує відновлення мікроструктури і морфології γ' -фази з боку сплаву ХН73МБТЮ і укрупнення γ' -фази з боку сплаву ВЖЛ12У (рис. 2, б), що виявляється у досягненні нормативних показників механічних властивостей з'єднань.



Рис. 1. Ротор компресора ГТД.



а



б

Рис. 2. Мікроструктура зони з'єднання сплавів ВЖЛ12У і ХН73МБТЮ при КСЗ і ЗТ.

Активовані вуглецеві волокнисті наноструктурні матеріали медичного призначення

І.В. Уварова, В.П. Сергєєв, О.В. Щербицька, В.Д. Кліпов

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, Україна
uvarova@ipms.kiev.ua

Активовані вуглецеві волокнисті наноструктурні матеріали (АВВНМ) медичного призначення можна віднести до нового напрямку так званої сорбційно-аплікаційної терапії, головною метою якої є утворення стійких зв'язків між перев'язувальним матеріалом і рановим ексудатом для запобігання розвитку мікрофлори у рані. Враховуючи ж такі головні вимоги до проходження процесу загоювання ран, як збереження вологості ранової поверхні та відсутність ранового ексудата, а також захист від вторинного інфікування та травмування, ранова пов'язка повинна ефективно виводити надлишок цього ексудата та його токсичних компонентів, забезпечувати оптимальну вологість у рані, запобігати вторинному інфікуванню і мати достатню механічну міцність та антиадгезійні властивості щодо поверхні рани. При цьому видалення ексудата необхідне для запобігання зворотному процесу всмоктування в організм токсичних продуктів розпаду некротичних тканин, а сорбувальна здатність ранової пов'язки залежить у т.ч. і від швидкості такого всмоктування.

Безпосередньо ж метою цієї нашої роботи стало вивчення поглинальної й адсорбційної здатностей, а також параметрів міцності активованих вуглецевих волокнистих наноструктурних матеріалів, одержаних методом керованого ступеневого піролізу вуглеводнів (гідратцелюлози), який дозволяє одержувати АВВНМ із регульованою пористістю та заданою наноструктурою співвідносно до цілої низки сполук різної молекулярної маси.

АВВНМ належать до класу гідрофобних сорбентів, які, порівняно з водонабрякальними, мають меншу здатність до поглинання рідини, але активно сорбують мікроорганізми і деякі високомолекулярні сполуки. Зокрема, у цій нашій роботі встановлено, що АВВНМ має текстильну структуру і складається з активованих вуглецевих волокон, графітових нанопакетів та, у залишковій кількості, нанотрубок й наноцибулин. При цьому завдяки особливостям їхніх структур нановолокнам властиві висока адсорбційна ємність, достатні міцність та еластичність і змінювана адгезивність (за рахунок текстильної структури АВВНМ), а також виражена гемостатична дія: так, показники капілярності та гігроскопічності в 3–3,5 рази перевищують аналогічні показники для марлі, забезпечуючи унікальні експлуатаційні характеристики створеним на основі АВВНМ перев'язувальним аплікаційним матеріалам. Також АВВНМ характеризується розвиненими мікро- і мезопористою структурами з високими питомими геометричними поверхнями.

Крім того, у цій нашій роботі вивчено сорбцію маркерних речовин як ендо-, так і екзогенного походження і різної маси (креатинін, вітамін В₁₂, трипсин, сечова кислота, альбумін, γ -глобулін, фібриноген, ЛПС *E.coli*) та доведено, що наявність на поверхнях АВВНМ кисневмісних (фенольних, карбонільних, карбоксильних та ін.) функціональних груп формує іонообмінні властивості матеріалу і сприяє підвищенню хемосорбційної активності на межі поділу сорбент-біологічна рідина.

Великі ж сорбційний об'єм і кількість поверхневих реакційноздатних груп дозволяють розглядати АВВНМ як перспективні матриці для фізичної та хімічної іммобілізації речовин різного походження, й у т.ч. лікарських засобів. Зокрема, у цій роботі вивчено іммобілізацію на поверхнях АВВНМ таких речовин, як кверцетин, фероцин, ліпаза, лужна протеаза, хлоргексидин та ціла низка антибіотиків. За результатами наших досліджень також встановлено взаємозв'язок між структурою, властивостями, механізмами біологічної дії та лікувальною ефективністю АВВНМ, яка, серед іншого, забезпечує корекцію метаболічних порушень і запобігає розвитку синдрому ендогенної інтоксикації тощо.

1. І.В. Уварова, П.П. Горбик, С.В. Горобець, О.А. Іващенко, Н.В. Ульянович, *Наноматеріали медичного призначення* (Київ: Наукова думка: 2014).
2. І.В. Уварова, В.Б. Максименко, Т.М. Ярмола, *Наноматеріали та їх використання у медичних виробках: Навчальний посібник ММІФ НТУУ «КПІ»* (Київ: КІМ: 2013).
3. І.В. Уварова, В.Б. Максименко, *Біосумісні матеріали для медичних виробів: Навчальний посібник ФБМІ НТУУ «КПІ»* (Київ: КІМ: 2013).

Концепція виготовлення анізотропних наноструктурованих магнетів зі сплавів РЗМ–ПМ

І.І. Булик

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, Львів, Україна
Ihor.Bulyk@gmail.com

Анізотропні нанокомпозити — сплави, які складаються із суміші нанозерен магнетом'якої та магнетотвердої фаз, — будуть магнетами нового покоління і матимуть питому магнетну енергію, приблизно в два рази вищу, ніж сучасні [1, 2]. Багато дослідників в світі розробляють технології виготовлення нанокомпозитів через їх важливе практичне значення. Сталі магнети є складниками двигунів електромобілів, літальних апаратів з електричними силовими установками, електрогенераторів вітроенергетичних установок [3].

Розвивають кілька методів наноструктурування феромагнетних матеріалів: спінінгування, високоенергетичний помел, хімічний синтез, розпорошення тощо. Однак величина питомої магнетної енергії матеріалів та магнетів, одержаних з використанням зазначених методів, значно нижча передбаченої теоретично через грубі зерна магнетом'якої фази та магнетну ізотропію магнетотвердої.

Перспективним способом одержання магнетно анізотропних наноструктурованих феромагнетних матеріалів та магнетів на основі сполук рідкісноземельний метал–перехідний метал є водневе оброблення — гідрування, диспропорціонування, десорбування, рекомбінування (ГДДР) [4].

Базуючись на вказаному методі, у ФМІ ім. Г.В. Карпенка НАН України створено наукові основи та розроблено на цій базі методологію виготовлення наноструктурованих анізотропних магнетів. Фізичним механізмом оригінального підходу є ініційовані воднем фазові перетворення, які перебігають під час ГДДР.

Концепція водневих технологій оброблення функціональних матеріалів включає:

- 1) оригінальний підхід реалізації ГДДР за умов, за яких мікроструктура здрібнюється до нанорозмірів;
- 2) експериментально доведене припущення про механізм формування магнетної анізотропії у матеріалах після ГДДР;
- 3) ідею низькотемпературного спікання порошків феромагнетних матеріалів шляхом водневого оброблення.

Мікроструктура феромагнетних сплавів здрібнюється до нанорівня шляхом комбінованого водневого оброблення, яке складається з попереднього здрібнення мікроструктури до розміру зерен в кілька мікрометрів, наприклад, високоенергетичним механохімічним помелом у водні, та наступного ГДДР. Експериментально доведено, що феромагнетні матеріали є магнетно анізотропними після ГДДР, якщо після диспропорціонування в них є залишки вихідної фази, котрі є центрами напрямленої кристалізації зерен рекомбінованої фази. Також експериментально підтверджено можливість спікання порошків феромагнетних матеріалів за температур до 950°C шляхом ініційованих воднем фазових перетворень. Низькотемпературне спікання можливе внаслідок високої дисперсності порошків та пришвидшення дифузії компонентів сплавів, спричинене наявністю водню та перебігу фазових перетворень у сплавах під час спікання.

1. *Nanoscale Magnetic Materials and Applications* (Eds. J. Ping Liu, E. Fullerton, O. Gutfleisch, and D.J. Sellmyer) (London: Springer: 2009).
2. N. Poudyal and J.P. Liu, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **46**: 1 (2013).
3. O. Gutfleisch, M.A. Willard, E. Brück, C.H. Chen, S.G. Sankar, and J. Ping Liu, *J. Adv. Mater.*, **23**: 821 (2011).
4. N. Cannesan and I.R. Harris, *Bonded Magnets. NATO Science Series: II. Mathematics, Physics and Chemistry* (2002), vol. **118**, p. 13.

Optimal Thermoelectric Performance of Nanodevices Based on Single Wall Carbon Nanotubes and Single Molecule Transistors

Yu.D. Zubov¹, O.A. Ilinskaya², I.V. Krive^{1,2}

¹V.N. Karazin National University, Kharkiv, Ukraine

²B.I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, N.A.S. of Ukraine, Kharkiv, Ukraine
krive@ilt.kharkov.ua

Low dimensional conducting systems and nanostructures are known to be promising candidates for thermoelectrics with a high performance [1]. We analyse the conditions when thermoelectric effects in carbon-based electronics are most pronounced and find nanotube-based structures, which are characterized by a high ‘figure of merit’ ($ZT \gg 1$). Two types of single wall nanotube (SWNT)-based devices are theoretically considered: (i) a strain-engineered nanotube with long-range imperfections, and (ii) SWNT-based quantum dot weakly coupled to magnetic electrodes.

It is shown [2] that chiral tunnelling of Dirac electrons in strain-engineered nanotube results in sharp features in the energy dependence of electron transmission coefficient. This property leads to the violation of Wiedemann–Franz law in electron transport and to the appearance of pronounced peaks in the dependence of thermopower on chemical potential. We show that the interplay of these effects may cause the strong enhancement of electronic ‘figure of merit’. By tuning the chemical potential, it is possible to achieve high values $ZT \sim 5$ at low temperatures.

Tunnelling of spin-polarized electrons through a single-level quantum dot in external magnetic field results in strong dependence of thermoelectric coefficients (electrical and thermal conductance, thermopower) on magnetic field. We find optimal conditions when magnetically controlled thermoelectrics can reach high performance. By changing the external magnetic field, the figure of merit of the proposed device can be shifted to the values much larger than the figure of merit of single electron transistors [3]. The problem was solved exactly for non-interacting electrons and for symmetric couplings to the leads. The influence of electron–electron interaction, spin polarization and coupling asymmetry on the figure of merit is studied by using density matrix method.

1. J.P. Heremans, M.S. Dresselhaus, L.E. Bell, and D.T. Morelli, *Nat. Nanotechnol.*, **8**: 471 (2013).
2. A.V. Parafilo, O.A. Ilinskaya, I.V. Krive, and Y.W. Park, *Superlattices and Microstructures*, **88**: 72 (2015).
3. D.M. Kennes, D. Schuricht, and V. Meden, *EPL*, **102**: 57003 (2013).

Антиоксидантний, протизапальний та метаболічний ефекти введення наночастинок діоксиду церію при експериментальній пневмонії у щурів

**В.Е. Досенко, В.І. Портниченко, З.О. Серебровська, А.В. Доровських,
А.М. Шиш, С.І. Павлович, А.М. Сидоренко,
М.Г. Колчева, В.С. Лисенко, В.А. Тьортих, Ю.Н. Больбух**

Інститут фізіології ім. О.О. Богомольця НАН України, Київ, Україна

Клініка інтегративної медицини "СмартМед", Київ, Україна

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Київ, Україна

Унікальні властивості наночастинок діоксиду церію (CeO_2 NP) відкривають двері для різних застосувань у медицині. Але наукові дані є контрарверсійними, і на перший погляд несумісними. В різних джерелах діоксид церію визнається як цитопротекторний та цитотоксичний агент. З одного боку ця речовина описується як антиоксидант та протизапальний засіб, з іншого боку багато авторських колективів визнають в ній як антиракові, антибактеріальні та навіть антивірусні властивості. Існує також значний масив даних про токсичність CeO_2 та шкідливість забруднення оточуючого середовища цією речовиною.

В цьому дослідженні ми шукаємо підтвердження тому, що CeO_2 NP, адсорбовані на наночастиках силікону, мають терапевтичний ефект в умовах запалення, ми лікуємо тварин з експериментальною пневмонією введенням водяної суспензії CeO_2 NP та оцінюємо ефект за наступними критеріями: параметри вентиляції легень, імунологічні маркери запалення (цитокіни), гістологічний контроль морфології легеневої тканини та рівень активних форм кисню.

Для вивчення впливу наночастинок діоксиду церію на протікання запального процесу в якості моделі обрали пневмонію, індуковану ліпополісахаридами (ЛПС) характерними для клітинних мембран кишкової палички. Поява цих структур у крові сприймається імунною системою як бактеріальна інвазія, при чому запускається каскад запального процесу. ЛПС вводили за допомогою внутрішньочеревної ін'єкції. При такому способі введення формується запалення легень, яке супроводжується сепсисом, і тому така модель дає можливість вивчати протизапальні ефекти досліджуваної речовини як на рівні тканини (легені), так і в організмі в цілому (кров та її фракції).

Введення ЛПС викликає патологічні зміни в морфології легень. Лікування діоксидом церію призводить до зменшення тяжкості цих змін, тобто, до зменшення виразності запального процесу.

Лікування діоксидом церію значно знижує, підвищену при ЛПС експресію цитокінів (TNF)- α , (IL)-6, (CINC)-3, що свідчить про зменшення запального процесу.

Діоксид церію має суттєвий антиоксидантний вплив як у крові так і в легенях. Спостерігалось значне (в 2,7 рази) статистично достовірне зниження інтенсивності вільно радикального окиснення у крові (світло сума), та в гомогенаті легень (максимального спалаху на 30% та світло суми на 20%). Те, що діоксид церію впливає саме на продукцію супероксиду, може вказувати на покращення роботи мітохондрій в умовах запалення.

Лікування церієм має виражений метаболічний ефект, тобто підвищує споживання кисню в 2,5 рази у інтактних тварин, і суттєво зменшує його пригнічення при пневмонії. Просте вживання церію стимулює енергетичний метаболізм і роботу систем доставки кисню. Лікування церієм суттєво поліпшує енергетичний метаболізм у хворих тварин і стимулює вентиляторну функцію легень, проте ознаки запалення (зниження кисневого ефекту дихального циклу) спостерігаються, хоча й у значно меншій виразності.

ЕПР-діагностика кровоспинних препаратів на основі полісахаридів

А.А. Кончиць, Б.Д. Шаніна, І.Б. Янчук, С.В. Красновид

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Київ, Україна
konchits@ukr.net

Хітин, один з найбільш розповсюджених природних біополімерів у світі (у морських водоростях, панцирах ракоподібних тощо), є природним полісахаридом. Хітин та його деацетилована форма хітозан, мають унікальні фізико-хімічні властивості [1]. Вони нетоксичні, біосумісні та біодеградабельні і широко застосовуються, зокрема у формі наночастинок, як антиоксиданти, в антиканцерній терапії, тераностиці, а також в якості гемостатика (препарат Celox та ін.). В зв'язку з цим актуальними є дослідження стосовно впливу зовнішніх чинників на фізико-хімічні властивості хітину/хітозану, зокрема впливу γ - та β -опромінення.

В цій роботі досліджено природу та кінетику парамагнітних дефектів у зразках хітозану, індукованих β -опроміненням. Після опромінення зареєстровано спектр ЕПР, який є сумою двох сигналів 1 і 2 зі спіном $S = 1/2$ і різними g -факторами. Встановлено наявність розщеплення в спектрі ЕПР сигналу 1, природа якого пов'язана з надтонкою взаємодією (НТВ) (рис., а).

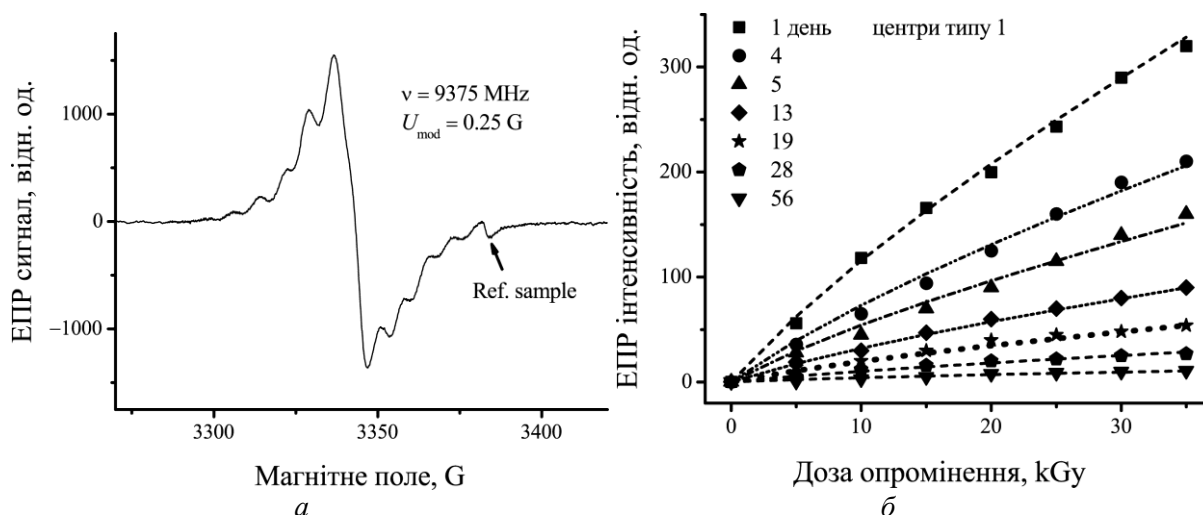


Рис. (а) спектр ЕПР мікрокристалічного хітозану; (б) залежності інтенсивності сигналу ЕПР радіаційних дефектів, індукованих β -опроміненням у порошкоподібному хітозані дозами 5–35 kGy, від дози опромінення та часу подальшого зберігання на повітрі.

Виявлено, що сформована за рахунок НТВ рельєфність ЕПР спектру є максимальною у зразках з переважно «кристалічною» структурою, і мінімальною у «аморфних» зразках, і може слугувати показником ступеня кристалічності структури. Більше того, в кристалічних зразках β -індуковані дефекти практично стабільні протягом ~ 1 року, в той час як у зразках з аморфною структурою концентрація дефектів залежить не тільки від дози опромінення, але і, що вперше виявлене, спадає з часом при подальшому зберіганні на повітрі (рис., б). Теоретичні розрахунки моделі центрів та їх параметрів, а також кінетики накопичення при β -опроміненні та розпаду при подальшому зберіганні на повітрі, показують наявність значної концентрації електронних пасток з різними величинами потенційних бар'єрів, які головним чином і контролюють процеси захоплення вільних радикалів на пастки та їх подальшу дезінтеграцію з часом.

1. E. Szymańska and K. Winnicka, *Marine Drugs*, **13**: 1819 (2015); doi: 10.3390/md13041819.

Нанокристаллические оксидные порошки для микроструктурного проектирования материалов

Е.В. Дудник, С.Н. Лакиза, В.В. Цукренко, Я.С. Тищенко, А.К. Рубан, В.П. Редько

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина
dep25@imps.kiev.ua

Нанокристаллические оксидные порошки, как термодинамические неравновесные системы, открывают широкие возможности для микроструктурного проектирования материалов различного назначения. Зависимость свойств нанокристаллических сред от дисперсности компонентов определило особенности создания современных материалов различного назначения, потому что самоорганизация нанокристаллических систем, как фактор понижения их свободной энергии, может происходить различными эволюционными путями, выбор которых носит вероятностный характер. В соответствии с концепцией структурной инженерии материалов [1], обоснованный выбор состава композитов, знание основных закономерностей фазовых превращений исходных компонентов с повышением температуры, выбор оптимальной последовательности их обработки, позволяет целенаправленно осуществлять микроструктурное проектирование материалов с необходимым уровнем свойств. В отделе 25 «Физико-химии и технологии тугоплавких оксидов» ИПМ НАН Украины проводятся систематические исследования фазовых равновесий в двух и трёхкомпонентных системах, образуемых оксидами ZrO_2 , HfO_2 , Al_2O_3 , РЗЭ, TiO_2 в широком интервале концентраций и температур. Полученные результаты явились научной основой для создания материалов с различным типом микроструктуры, обладающих необходимыми физико-механическими характеристиками [2–4].

Новейшие технологии синтеза нанокристаллических оксидных порошков отличаются сложностью и многооперационностью, а высококачественные порошки синтезируют при использовании комбинации нескольких методов. При постоянном химическом составе системы варьирование условий обработки порошков приводит к получению композитов с различным фазовым составом, микроструктурой и свойствами.

Для получения исходных нано кристаллических оксидных порошков сложного состава у нас разработаны несколько вариантов гидротермального синтеза, который объединяет преимущества методов совместного осаждения, золь–гель-технологии и гидротермальной обработки, комбинированный метод гидротермального синтеза/механического смешивания. Расширяет возможности проектирования материалов обработка, направленная на снижение температуры образования $\alpha-Al_2O_3$.

Проведённые исследования показали сложность и неоднозначность процессов, происходящих при термической обработке порошков системы ZrO_2 – Y_2O_3 – CeO_2 – Al_2O_3 – CoO . Определены общие закономерности: изменение температуры низкотемпературного фазового перехода $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$ в зависимости от состава; формирование $T-ZrO_2$, $\alpha-Al_2O_3$; образование $CoAl_2O_4$ как результат самоорганизации систем в процессе термической обработки, высокая активность полученных порошков при спекании. Полученные результаты открывают пути создания мелкозернистых материалов с необходимым комплексом свойств при относительно низких (1300–1400°C) температурах спекания.

1. В.В. Скороход, *Неорганическое материаловедение* (Киев: Наукова думка: 2008), т. 1, с. 339.
2. E.V. Dudnik, A.V. Shevchenko, A.K. Ruban, V.P. Red'ko, and L.M. Lopato, *Powder Metall. Met. C+*, **49**, Nos. 9–10: 528 (2011).
3. A.V. Shevchenko, E.V. Dudnik, V.V. Tsukренко, and L.M. Lopato, *Powder Metall. Met. C+*, **51**, Nos. 11–12: 724 (2013).
4. E.V. Dudnik, S.N. Lakiza, Ya.S. Tishchenko, A.K. Ruban, V.P. Red'ko, A.V. Shevchenko, and L.M. Lopato, *Powder Metall. Met. C+*, **53**, Nos. 5–6: 303 (2014).

Образование вихрей и складок в деформируемом материале при винтовой экструзии

Я.Е. Бейгельзимер¹, Р.Ю. Кулагин², А.А. Давиденко¹

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, Киев, Украина

²Institute of Nanotechnology (INT), Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Germany

yanbeygel@gmail.com

Винтовая экструзия (ВЭ) — процесс обработки материалов давлением, применяющийся для преобразования их структуры, в частности, для получения наноструктурных металлов и сплавов [1]. ВЭ состоит в том, что призматический образец продавливают через матрицу с каналом, содержащим два призматических участка, разделённых участком винтовой формы (рис.1). В ходе обработки материал испытывает интенсивный сдвиг на границах винтового участка матрицы, при сохранении идентичности начального и конечного сечений образца. Последнее обстоятельство позволяет осуществлять его многократную экструзию с целью накопления большой деформации, приводящей к изменению структуры и свойств материала.

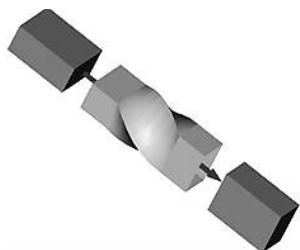


Рис. 1. Схема винтовой экструзии.

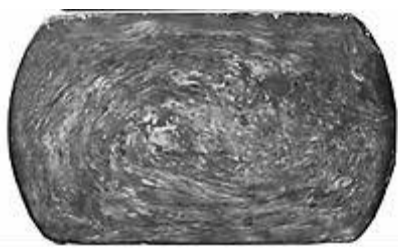


Рис. 2. Вихревой след в структуре алюминиевой заготовки после винтовой экструзии.

Характерной особенностью ВЭ является вихревой поток в деформируемом материале, приводящий к специфическим структурам (рис. 2). В докладе анализируются причины его образования и механизмы управления этим явлением. Путём моделирования ВЭ методом конечных элементов выявляются параметры геометрии матрицы, определяющие интенсивность вихря. Показывается, что при определённых условиях он сопряжён с образованием складок в структуре деформируемого материала, приводящих к его перемешиванию и гомогенизации по механизму «подковы Смейла» [2].

Обсуждается возможность использования вихревого потока при ВЭ для формирования гибридных наноструктурных материалов [3, 4].

В публикации приведены результаты исследований, проведённых при грантовой поддержке «Державного фонду фундаментальних досліджень» по конкурсному проекту Ф 71/56-2016.

1. Y. Beygelzimer, V. Varyukhin, S. Synkov, D. Orlov, *Materials Science and Engineering A*, **503**: 17 (2009).
2. А.Б. Каток, Б. Хасселблат, *Введение в современную теорию динамических систем* (Москва: Факториал: 1999).
3. Y. Beygelzimer, Y. Estrin, R. Kulagin, *Adv. Eng. Mater*, **17**, No. 12: 1853 (2015).
4. Marat I. Latypov, Yan Beygelzimer, Roman Kulagin, Victor Varyukhin, and Hyoung Seop Kim, *Mater. Res. Lett.*, **3**, No. 3: 161 (2015).

New quasi-atomic nanoheterostructures: superatoms and excitonic quasi-molecules

S.I. Pokutnyi¹, P.P. Gorbyk¹, Włodzimierz Salejda², Dominique Persano Adorno³

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

²*Wrocław University of Technology, Wrocław, Poland*

³*Dipartimento di Fisica e Chimica, Università degli Studi di Palermo, Palermo, Italy*

pokutnyi_sergey@inbox.ru

Superatom (quasi-atomic nanoheterostructures) consists of a core (quantum dots (QDs)) of radius a with dielectric permittivity (DP) ϵ_2 , which is contained in the volume of the semiconductor (or dielectric) material; core is surrounded by a dielectric (semiconductor) sensor with DP ϵ_1 [1]. The term ‘artificial atom’ (superatom) is legitimate, given the discrete nature of the spectra of the electronic states superatomic and natural atoms [1, 2], as well as the similarity of their chemical activity. Quasi-zero-dimensional nanosystems (QN) research consisting of nanocrystals of spherical shape—so-called QDs with radii $a = 1\text{--}10$ nm, containing within its scope semiconductors (CdS, CdSe, GaAs, Ge, Si, ZnSe) and insulators (Al₂O₃), grown in dielectric (semiconductor) matrices, has received increased attention due to their unique photoluminescence properties, the ability to efficiently emit light in the visible or near-infrared bands at room temperature. Optical and electro-optical properties of QN (which in some cases exhibit the properties superatomic) largely determines the energy spectrum of space-bounded quasiparticles (electrons, holes, excitons, biexcitons, phonons, polarons, positrons, etc.) [1–3].

In [1], in the framework of the modified method of the effective mass, developed a theory superatom of spatially separated electrons and holes (the hole is in the amount of QD, and the electron is localized on the spherical surface interface (QD-matrix)). As a core advocate QDs containing in its volume semiconductors and dielectrics. Energy spectrum superatom, starting with the value of the critical radius QD $a \geq a_c^{(1)}$ (about 4 nm), will consist entirely with discrete quantum levels. This is called hydrogen-superatom [1]. Localized above the surface of the electron is a valence QD. Quantum-discrete energy levels superatom thus, are located in the band gap matrices (dielectric or semiconductor). Electrons in superatom linked to well-defined atomic orbitals and localization in the vicinity of the nucleus (QD). As a core advocate QD containing in its volume semiconductors and dielectrics. Ionization energy superatomic take large values (about 3 eV), which is almost three orders of magnitude higher than the binding energy of excitons in semiconductors. Thus, the observed effect is a significant increase in the binding energy of the singlet ground state of the exciton quasi-molecule (of spatially separated electrons and holes) in the QN (more than an order of magnitude) than the binding energy of the biexciton in a single crystal of cadmium sulphide [3].

We proposed in [2] a new model of an artificial atom allowed to offer and calculate a new nanoheterostructure quantum dot — artificial atom X, the natural analogue of the group of alkali metals, following the caesium and absent in the periodic Mendeleev table.

These results suggest the possibility in principle of creating a plurality of artificial atoms, including natural analogues, with new physical and chemical properties [1–3]. Based on them, we can construct new quantum nanosystems (quasi-molecules and quasicrystals) management symmetry and lattice period which will allow to realize the unique physical and chemical effects and phenomena, to create new principles in materials science [1–3].

1. S.I. Pokutnyi, *J. Optical Technol.*, **82**, No. 5: 280 (2015).
2. S.I. Pokutnyi and P.P. Gorbyk, *J. Nanostruct. Chem.*, **5**, No. 1: 35 (2015).
3. S.I. Pokutnyi, *Theor. Eksper. Chem.*, **52**, No. 1: 27 (2016).

Two-phase equilibrium states in two-component nanoparticles: size, depletion and hysteresis effects

A.S. Shirinyan¹, Y.S. Bilogorodskyy², G. Wilde³, V.A. Makara¹

¹*'Physics-Chemical Materials Science' Centre of Taras Shevchenko Kyiv National University and N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

²*Cherkasy Regional Centre of Works With Students, Cherkasy, Ukraine*

³*Institut für Materialphysik, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Münster, Germany*

aramshirinyan@ukr.net

In isolated bimetallic nanoscale systems, the limit amount of matter and surface-induced size effects can change the thermodynamics of first-order phase transformation. In this work, we present theoretical modification of Gibbs free energy concept describing first-order phase transformation of binary alloyed nanoparticles taking into account size effects as well as depletion and hysteresis effects. In such a way the hysteresis in a form of non-symmetry for forth and back transforming paths takes place; compositional splitting and the loops-like splitted path on the size dependent temperature–composition phase diagram occur.

Our calculations for individual Cu–Ni nanoparticle show that one must differentiate the solubility curves and the equilibrium loops (discussed in term of solidification and melting loops).

For the first time, we have calculated and present here on the temperature–composition phase diagram nanomelting loops and nanosolidification loops at nanometric sizes for an individual Cu–Ni nanoparticle. So, we observe the difference between the size-dependent phase diagram and solubility diagram, between two-phase equilibrium curves and solubility curves; also intersection of nanoliquidus and nanosolidus is available. These findings lead to the necessity to reconsider such basic concepts in materials science as phase diagram and solubility diagram.

1. A.S. Shirinyan, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, **6**: 1811 (2015).
2. A.S. Shirinyan, M. Wautelet, and Y. Belogorodsky, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **18**: 2537 (2006).
3. A.S. Shirinyan, A.M. Gusak, and M. Wautelet, *Acta Materialia*, **53**: 5025 (2005).

Дослідження кінетики десорбції кверцетину з полімерних матриць на основі альгінату натрію

Л.А. Орел, С.І. Сінельников, Л.В. Кобріна, С.В. Рябов

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, Україна
orel-ludmila@mail.ru

Останнім часом зростає інтерес до використання природних речовин у харчових продуктах, косметичних засобах та лікарських препаратах. У цьому аспекті цікавими є альгінатні полімери. Альгінати — це лінійні кополімери, що містять блоки (1,4)-з'єднаних залишків β -D-мануранової та α -L-гулуранової кислот. Альгінати зазвичай одержують з бурих морських водоростей і використовують для багатьох біомедичних застосувань.

Безпосередньо альгінат натрію використовується як герметизувальний матеріал молочнокислих бактерій через легкість його обробки, нетоксичність і низьку вартість, підвищуючи життєздатність цих бактерій. Завдяки стабілізувальній та загусній функції, а також здатності до гелеутворення, він широко використовується у харчовій промисловості. Актуальною областю досліджень і розробок є також використання альгінатних полімерів для контрольованої доставки лікарських препаратів.

Також перспективним компонентом при створенні полімерних матриць для доставки ліків є β -циклодекстрин (β -ЦД) та його похідні, які утворюють комплекси включення з різними органічними субстратами, що дозволяє значно підвищити розчинність лікарських препаратів та їх біодоступність.

Тому нами були одержані полімерні матриці на основі альгінату натрію (Алг.-Na) з β -ЦД та гідроксипропіл- β -ЦД (ГП- β -ЦД) та досліджено процес десорбції з них лікарського препарату — кверцетину (КВЦ).

Результати досліджень кінетики десорбції КВЦ з полімерних матриць приведено на рис.

Одержані експериментальні дані свідчать про те, що при додаванні β -ЦД до Алг.-Na десорбція КВЦ відбувається повільніше відносно самого Алг.-Na в 2 рази, в той же час при додаванні ГП- β -ЦД спостерігається інтенсивне вивільнення КВЦ з полімеру з подальшим його уповільненням.

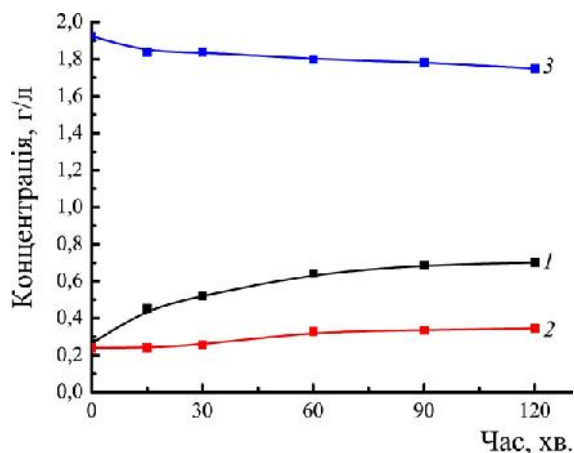


Рис. Десорбція КВЦ: 1 — Алг.-Na; 2 — Алг.-Na + β -ЦД; 3 — Алг.-Na + ГП- β -ЦД.

Туннелирование через квантовые точки в барьере гетероструктуры сверхпроводник–полупроводник–сверхпроводник

**А.П. Шаповалов¹, Т.А. Прихна¹, В.Е. Шатерник², А.Ю. Суворов²,
Н.А. Скорик², В.И. Бондарчук², М.А. Белоголовский²**

¹Институт сверхтвёрдых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, Киев, Украина

²Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина
shapovalovap@gmail.com

Работа посвящена исследованию транспорта заряда в гибридных сверхпроводниковых гетероструктурах нового типа, в которых носители тока туннелируют через наноразмерные потенциальные барьеры с квантовыми точками внутри них. Перенос заряда в таких системах необходимо анализировать с учётом эффектов, присущих топологическим сверхпроводникам [1]. Ожидается, что такие переходы могут стать базовыми элементами сверхбыстродействующих цифровых элементов сверхпроводниковых суперкомпьютеров, которые обеспечат повышение энергоэффективности и быстродействия компьютерных систем.

Наиболее популярными в этом плане являются гетероструктуры типа сверхпроводник–полупроводниковая нанопроволочка–сверхпроводник. Было показано, что транспортные характеристики таких систем демонстрируют новые эффекты, а именно, на их базе удалось создать кубиты с рекордно большими временами декогеренции [2], а также переходы Джозефсона транзисторного типа, критическим сверхпроводящим током в которых можно управлять, меняя электрическое напряжение на управляющем электроде [3].

Объектами наших работ [4–6] были тонкоплёночные переходы вида сверхпроводник–полупроводник–сверхпроводник MoRe–Si(W)–MoRe, в которых электроны туннелировали через металлические нанокластеры вольфрама в кремнии. Были проведены комплексные исследование структуры барьера с помощью сканирующей, просвечивающей и атомно-силовой микроскопии. Вольт-амперные характеристики туннельных переходов с различными концентрациями вольфрама были измерены в широком диапазоне напряжений от –900 мВ до 900 мВ при температурах от 4,2 К до 8 К. При относительно высокой концентрации W в барьере наблюдалось появление джозефсоновского тока I_c [4]. Характеристические напряжения $I_c R_n$ (R_n — сопротивление в нормальном состоянии) исследованных джозефсоновских гетероструктур были необычно высокими [5]. В то же время был зафиксирован большой избыточный квазичастичный ток I_{exc} на вольт-амперных характеристиках, что указывает на существование интенсивных андреевских отражений в переходе. При уменьшении концентрации вольфрама джозефсоновский ток исчезал. Впервые на вольт-амперных кривых таких переходов наблюдалось появление токовых пиков при напряжениях от 40 до 300 мВ на туннельном контакте [6], симметричных относительно знака приложенного напряжения. Этот эффект анализируется в данной работе в рамках модели Матвеева–Ларкина для туннельного транспорта зарядов с ферми-краевой сингулярностью с учётом корневой сингулярности в плотности квазичастичных состояний сверхпроводника.

1. C.W.J. Beenakker, *Annual Review of Condensed Matter Physics*, **4**: 113 (2013).
2. D.J. van Woerkom, A. Geresdi, and L.P. Kouwenhoven, *Nature Physics*, **11**, No. 7: 547 (2015).
3. D.B. Szombati, S. Nadj-Perge, D. Car, S.R. Plissard, E.P.A.M. Bakkers, and L.P. Kouwenhoven, *Nature Physics*, **12**: 568 (2016).
4. V. Shaternik, A. Shapovalov, M. Belogolovskii, O. Suvorov, S. Döring, S. Schmidt, and P. Seidel, *Materials Research Express*, **1**, No. 2: 026001 (2014).
5. V. Lacquaniti, C. Cassiago, N. De Leo, M. Fretto, A. Soso, P. Febvre, V. Shaternik, A. Shapovalov, O. Suvorov, M. Belogolovskii, and P. Seidel, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **26**, No. 3: 1100505 (2016).
6. V. Shaternik, A. Shapovalov, O. Suvorov, N. Skoryk, and M. Belogolovskii, *Low Temperature Physics*, **42**, No. 5: 544 (2016).

Діагностика самоорганізації конденсованих середовищ методами радіоспектроскопії

В.В. Трачевський

Технічний центр НАН України, Київ, Україна
trachev@imp.kiev.ua

При вирішенні проблем на межі хімії, фізики, матеріалознавства та нанотехнології розроблено ряд аспектів спрямованого синтезу та раціонального дизайну металовмісних кластерів: формування в процесах структуроутворення в розчинах та неорганічних і вуглецевих матрицях. Для корекції параметрів керувальних чинників з метою виявлення рушійних сил структурно-функціональної самоорганізації складних систем використана інформація методів радіоспектроскопії щодо станів і маршрутів фізико-хімічної еволюції.

При моделюванні і розробці алгоритму просторово-часової організації і різноманіття взаємодій, відзначених з врахуванням дифузійно-кінетичних явищ, розмірних ефектів, різним чином ініційованих структурно-функціональних перетворень, відмічено актуальність синхронізації сукупності процесів в сконструйованих системах. Реалізовано синергетичне керування складними системами, включаючи самоорганізацію та адаптацію атомно-молекулярних ансамблів і архітектур, розпізнання і візуалізацію існуючих чи виникаючих об'єктів, процесів та структурно-динамічних явищ.

Проведено системний аналіз масиву даних ЕПР молібдену (V), що знаходиться в формах, які відрізняються: природою донорного оточення; локальними координаційними числами; симетрією поліедрів координаційної сфери; характером зв'язування центральним атомом лігандів; наявністю кратнов'язаних лігандів; можливістю утворення гетеро(полі)ядерних кластерів; складом і природою зовнішньосферних комплексів; характером міжлігандних внутрішньосферних взаємодій.

У виявленому різноманітті нанореакторів в широкому діапазоні змінюється динаміка реагентів, механізми і швидкості взаємодій, кислотноосновні характеристики, локальні заряди та їх перерозподіл. Виявлення за даними гетероядерного ЯМР закономірностей формування, можливостей оптимізації умов існування, складу і будови, відкриває перспективи вдосконалення методології дослідження атомно-молекулярної архітектури: молекулярних систем, координаційних сполук, поліоксометалатів, зовнішньосферних комплексів, іонних асоціатів, сольваторозділених іонних пар, інтеркалатів, клатратів, інтерметалідів, вуглецевих матеріалів різної природи, а також візуалізації розподілу локальних магнітних полів, на основі нетривіальних підходів і нових теоретичних концепцій.

При вирішенні проблем теорії металічного стану речовини формування сучасних уявлень щодо взаємозв'язку між властивостями та будовою необхідно проводити як з точки зору фізики і металознавства, так і з врахуванням сценаріїв ієрархічності і багатомаршрутності процесів взаємодії між компонентами металідних систем.

З урахуванням природи металів та архітектури внутрішніх комбінованих порожнин базисних матриць обрана ефективна стратегія синтезу та дослідження нетрадиційних кластерних систем, сформульовані принципи дизайну систем різноманітних структурних типів, стабілізації нових інтерметалідних сполук, специфічного модифікування систем з нестандартною стереохімією і координацією.

Актуальним є вивчення процесів зародження і розвитку кластерів як геометричних конфігурацій зі своєю динамікою та закономірностями переходів при енерго- і масообміні з середовищем. Важливим є виявлення особливостей еволюції електронної структури атомних ансамблів при переході від окремих кластерів до матричноізованих надструктур у каліброваних нанорозмірних внутрішніх об'ємах матриць різної природи.

Применение резонансной дифракции на решётках с тонким диэлектрическим слоем для определения оптических свойств покрытий

И.С. Спевак¹, В.К. Гавриков², М.А. Тимченко³, А.В. Кац¹

¹Институт радиофизики и электроники НАН Украины, Харьков, Украина

²Институт радиоастрономии НАН Украины, Харьков, Украина

³Department of Electrical and Comp. Eng., The University of Texas at Austin, Austin, USA
stigan@rambler.ru

Резонанс при дифракции излучения на металлической (полупроводниковой) решётке достигается при такой геометрии, когда один из дифракционных спектров скользит вдоль решётки и возбуждает поверхностный плазмон–поляритон (ППП). Благодаря сильной локализации поля ППП, он оказывает сильное влияние на амплитуды других спектров, в частности, возбуждение ППП может приводить к подавлению зеркального отражения. С другой стороны, концентрация поля ППП вблизи границы делает его весьма чувствительным к состоянию поверхности, в частности, к наличию на границе посторонних веществ, например, тонкой диэлектрической плёнки. Это обстоятельство можно использовать для измерения оптических свойств плёнок на поверхности дифракционных решёток по уширению и сдвигу резонанса.

Ранее авторами была развита аналитическая теория резонансной дифракции [1, 2], согласно которой положение и ширина резонанса могут быть формально описаны пу-

тём введения эффективного импеданса, $\xi_{\text{eff}} = \xi + \Gamma$, где $\xi = \sqrt{\epsilon_1 / \epsilon}$ — относительный поверхностный импеданс материала решётки; ϵ_1 — диэлектрическая проницаемость верхней среды; Γ — фактор, зависящий только от формы штрихов решётки. В настоящей работе показано, что наличие тонкой диэлектрической плёнки поверх решётки приводит к дополнительной перенормировке поверхностного импеданса, $\xi \rightarrow \xi + G$, где $G \simeq -i(1 - \epsilon_1 / \epsilon_2)kl$; ϵ_2 — диэлектрическая проницаемость плёнки, $k = 2\pi\sqrt{\epsilon_1} / \lambda$, l — толщина плёнки.

Эти выводы были проверены в эксперименте, результаты которого оказались в хорошем согласии с развитой теорией (рис.).

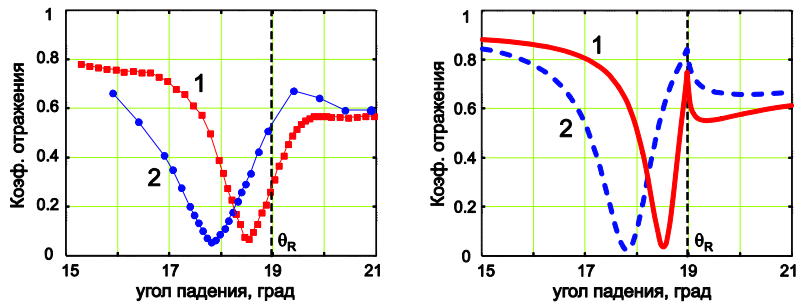


Рис. Сдвиг и уширение дифракционного резонанса при наличии плёнки на поверхности решётки (кривая 2, кривая 1 — решётка без плёнки); слева — эксперимент, справа — теория. Решётка изготовлена литографическим способом на поверхности полупроводника InSb, период $d = 254$ мкм, канавки полуэллиптической формы (ширина $a = 140$ мкм, глубина $b = 24$ мкм). Роль плёнки выполнял частично неудалённый слой фоторезиста. Источник излучения — HCN-лазер, длина волны $\lambda = 336,6$ мкм, резонанс в 1-ом дифракционном порядке.

1. A.V. Kats, I.S. Spevak, and N.A. Balakhonova, *Phys. Rev. B*, **76**: 075407 (2007).
2. I.S. Spevak, M.A. Timchenko, V.K. Gavrikov, V.M. Shulga, J. Feng, H.B. Sun, and A.V. Kats, *Appl. Phys. B: Lasers and Optics*, **104**: 925 (2011).

Тези стендових доповідей

Тези доповідей друкуються з оригіналів, наданих авторами

Секція 1

Структура та властивості нанорозмірних систем

Наноструктури в процесах нанохімічних і мікробіологічних трансформацій та поділу залізооксидносілікатних рудних матеріалів (ЗСРМ)

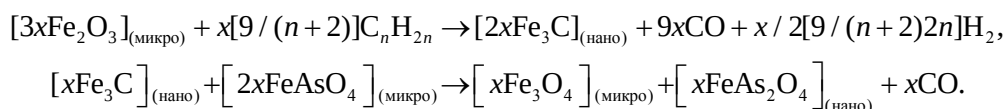
В.О. Олійник¹, А.В. Панько¹, В.А. Прокопенко^{1,2},
Е.А. Циганович¹, І.Г. Ковзун¹, Є.В. Аблець¹, О.М. Нікіпелова³

¹Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, Київ, Україна

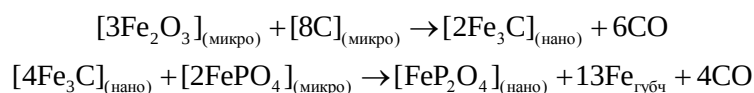
²Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Київ, Україна

³ДУ «Український науково-дослідний інститут медичної реабілітації та курортології», Одеса, Україна
gr.kibcc@ukr.net

З використанням теоретичних досягнень фізико-хімічної геомеханіки, колоїдної і біоколоїдної хімії, а також експериментальних досліджень із застосуванням рентгенофазового, термографічного, електронно-мікроскопічного, реологічного і мікробіологічних методів дослідження встановлено взаємозв'язки наномеханохімічних, хімічних та мікробіологічних трансформацій гірських порід у дисперсних ЗСРМ. Розглянуто проблеми їх наступної переробки, розділу та застосування. Досліджено проміжне утворення з гірських порід наноструктурованих пелагічних осадів за участю як самих мікроорганізмів, так і продуктів метаболізму, що виділяються ними. Визначено оптимальні умови та шляхи здійснення процесів відновного випалу осадових наноструктурованих залізосілікатних руд та розділу одержаних компонентів. Встановлено, що для руд забруднених миш'яком і фосфором, максимальне виділення з них миш'яку досягається при каталітичному твердофазному наноструктурному перетворенні оксиду заліза при 600–980°C у карбід заліза з наступним відновленням нанокарбідом заліза сполук As(V) в As(III), наприклад за схемою:



При невисокому вмісті миш'яку і підвищеному вмісті фосфору в залізних рудах більш доцільно проводити процес прямого відновлення оксидів заліза до металу при 1160–1180°C в умовах реалізації гетерофазного карбідного процесу, що протікає, наприклад, за схемою:



На підставі одержаних результатів дано рекомендації щодо здійснення ефективних процесів переробки та розділу компонентів залізооксидносілікатних матеріалів.

1. V.O. Oleinik, A.V. Panko, I.G. Kovzun, and I.T. Protsenko, *Nanomaterials: Application and Properties*, 2, No. 3: 3 (2013).
2. В.А. Олейник, А.В. Панько, М.А. Ильяшов, И.Г. Ковзун, И.Т. Проценко, *Металлофизика и новейшие технологии*, **33**, спецвыпуск: 587 (2011).
3. В.А. Олейник, Е.В. Аблец, А.В. Панько, И.Г. Ковзун, И.Т. Проценко, *Металлофизика и новейшие технологии*, **36**, № 6: 779 (2014).

Фізичні засади надщільного запису інформації на основі нанорозмірних структурних неоднорідностей доменних стінок, утворених в одновісних феромагнітних плівках

А.В. Шевченко¹, М.Ю. Барабаш², Г.Г. Влайков²

¹Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна

²Технічний центр НАН України, Київ, Україна

mbarabash@nasu.kiev.ua

Стрімкий розвиток сучасних технологій обумовлює підвищені вимоги до службових характеристик пристроїв зберігання та накопичення інформації. Запам'ятовувальні пристрої (ЗП) мають володіти радіаційною та механічною стійкістю, енергонезалежністю, та відзначатись щільною густиною реєстрації великих обсягів даних. Вказаним якостям у значній мірі відповідають твердотільні ЗП, в яких елементарними бітами інформації являються задані стабільні стани фізичних носіїв пам'яті. Наприклад, гістерезисні положення векторів намагніченості феромагнітних кластерів. При цьому N біт такого ЗП можуть своєчасно представляти N бінарних значень. Разом із тим, в останній час проводяться інтенсивні дослідження щодо можливості запису інформації за допомогою суперпозиції стійких квантових станів (кубітів). Втілення цього підходу дозволить якісно збільшити масиви запису даних. Так N кубітів можуть своєчасно представляти вже 2^N бінарних значень. Узагальнюючи вище наведене, природно поставити задачу щодо перспективи створення ЗП з властивостями, притаманними як «класичному», так і квантовому режимам запису інформації, тобто гібридного ЗП: біт + кубіт. Розв'язання цієї проблеми відкриває новий напрямок у розробці та виготовленні надщільних ЗП з широким спектром можливостей і високими службовими характеристиками. Результатам вивчення фізичних засад функціонування такого ЗП на магнітній основі й присвячено дані тези.

Для вирішення поставленої задачі авторами були досліджені квантові властивості нанорозмірних структурних неоднорідностей доменних стінок (ДС), утворених в одновісних феромагнітних плівках [1–4] з сильною магнітною анізотропією. Виходячи із квазикласичного наближення було встановлено, що пара взаємодіючих топологічних наноутворень ДС смугового домену у вигляді вертикальних ліній Блоха може здійснювати низькотемпературні квантові осциляції в зовнішньому магнітному полі. Оскільки дана система розглядається в якості біту інформації в ЗП на магнітній основі [5, 6], то зрозуміло, що забезпечуючи магнітним полем режим квантових коливань ліній Блоха, ми зможемо сформувати кубіт, в якому в якості базисного стану обирається квантова система, що складається із основного та активованого магнітним полем енергетичного рівня спектру коливань наноутворень ДС. При цьому амплітуди полів, які зумовлюють переміщення вертикальних ліній Блоха вздовж ДС та визначають їх квантові коливання знаходяться в різних чисельних діапазонах, тобто існує практична можливість нарізного керування класичним і квантовим процесами накопичення інформації. Як наслідок, маємо передумови для реалізації гібридного ЗП: біт + кубіт.

Таким чином, одержаний результат може стимулювати пошук та розробку ЗП, носієм інформації в яких виступає не тільки заданий стабільний стан фізичного носія пам'яті, але й активовані зовнішніми полями квантові рівні його спектру.

1. A.B. Shevchenko and M.Yu. Barabash, *Nanoscale Research Lett.*, **9**: 132 (2014).
2. A.B. Shevchenko and M.Yu. Barabash, *Nanoscale Research Lett.*, **10**: 159 (2015).
3. A.B. Shevchenko and M.Yu. Barabash, *Nanoscale Research Lett.*, **10**: 470 (2015).
4. A.B. Shevchenko and M.Yu. Barabash, *Low Temp. Phys.*, **42**, No. 1: 42 (2016).
5. A. Konishi, *IEEE Trans. Magn.*, **19**, No. 5: 1838 (1983).
6. F.B. Humphrey, *IEEE Trans. Magn.*, **21**, No. 5: 1762 (1985).

Структура и свойства полимеров и полимерных композитов, модифицированных интенсивной пластической деформацией

В.А. Белошенко¹, Ю.В. Возняк², А.В. Возняк³, В.Ю. Дмитренко¹, Б.М. Савченко⁴

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, Киев, Украина

²Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Lodz, Poland

³Донецкий национальный университет экономики и торговли им. М. Туган-Барановского, Кривой Рог, Украина

⁴Киевский национальный университет технологий и дизайна, Киев, Украина

biloshenko_va@mail.ru

В докладе представлены результаты исследований, выполненных на термопластичных полимерах и полимерных композитах различной архитектуры, подверженных деформации простым сдвигом методом равноканальной многоугловой экструзии (РКМУЭ) с целью формирования у них ориентированного состояния. В качестве материалов использованы АБС-пластик, поликарбонат, полиметилметакрилат, полиэтилентерефталат, полиамид, политетрафторэтилен, полиоксиметилен; полиэтилен, полипропилен и композиты на их основе, включающие нанопластины графита и органоимодифицированного монтмориллонита, углеродные нанотрубки, базальтовые волокна.

Показано, что РКМУЭ является эффективным инструментом управления структурными параметрами полимерной матрицы и наполнителей, что обеспечивает достижение уникального комплекса физико-механических характеристик. Варьируя маршрут деформирования, интенсивность и величину накопленной деформации, в полимерах и композитах можно реализовывать различные по характеру ориентации и степени совершенства сетки физических узлов, возникающих за счёт переплетения макромолекул. В частности, при осуществлении маршрута, при котором попарно соединённые деформирующие каналы лежат в перпендикулярных плоскостях, поворачивающихся вокруг вертикальной оси с шагом 90°, у аморфно-кристаллических полимеров удастся значительно повысить твёрдость, упругие и прочностные свойства при сохранении исходного уровня пластичности, у стеклообразных полимеров — ударную вязкость. В случае нанокompозитов РКМУЭ способствует разрушению агломератов наполнителя, гомогенизации структуры, ориентации нанопластин и их эксфолиации, появлению биаксиального инвариантного эффекта, существенной пластификации при наличии высоких значений жёсткости и прочности.

Предложен новый подход к созданию гибридных полимерных композитов, который заключается в ориентации волокон наполнителя и образовании сетки переплетённых фибрилл полимерной матрицы. Улучшение свойств достигается за счёт процессов самоупрочнения и усиления межкомпонентного взаимодействия в результате формирования эффективных физических зацеплений между волокнами наполнителя и сеткой фибрилл. Для системы линейный полиэтилен низкой плотности–10 мас.% базальтовых волокон показано, что такой гибридный эффект позволяет в 2 раза повысить модуль упругости, в 1,3 раза — предел прочности, в 3 раза — величину ударной вязкости.

Рассмотрена возможность использования FDM-процесса (послойного наложения расплава) в технологии получения заготовок из полимеров и полимерных композитов с использованием интенсивной пластической деформации для изделий функционального и конструкционного назначения. Изучено влияние исходной ориентации слоёв, типа полимерного материала (гомополимеры различного строения, полимерные композиты, в том числе с нанонаполнителем) на эволюцию структуры и свойств при последующей твердофазной обработке.

Работа выполнена при финансовой поддержке ДФФД Украины (проект № Ф71/59-2016).

Нанокластерні спінові структури в анізотропних магнетиках та їх стійкість в магнітному полі

О.В. Чаркіна, М.М. Богдан, В.І. Бєлан

Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України, Харків, Україна
bogdan@ilt.kharkov.ua

Магнітні нанокластери в молекулярному кристалі, т.зв. магнітні молекули, являють собою замкнуті спінові ланцюжки, які слабо взаємодіють один з одним, оскільки вони розділені іншими, як правило, органічними, немагнітними молекулами. Чимала в порівнянні з обміном анізотропія змушує спіни в ланцюжку орієнтуватися уздовж легкої осі, що призводить до утворення внутрішніх спінових нанокластерів, розділених доменними стінками Ізінговського типу. З іншого боку, спінові кластери, що складаються з незначної кількості перевернутих спінів виникають в квазіодновимірних кристалах з анізотропією Ізінговського типу, де вони зумовлюють існування специфічного спін-кластерного резонансу і можуть бути виявлені в експериментах по поглинанню НВЧ-поля. В сильному магнітному полі, спрямованому протилежно моменту кластерного домену, відбувається послідовний перевертання спінів, що в разі замкнутих ланцюжків означає зміну повного моменту магнітних молекул. З цією властивістю пов'язані перспективи використання даних нанооб'єктів в якості базових елементів комп'ютерної пам'яті.

В роботі вирішена проблема щодо спектру збуджень спінових ланцюжків, які перебувають в магнітному полі і містять пари дискретних доменних стінок, між якими розташований центральний домен — спіновий нанокластер. Теоретичний опис проведено в рамках моделі Такено–Хомма, відповідного дискретного варіанту моделі подвійний синус-Гордон з урахуванням обмінної взаємодії між спінами. Для такої системи знайдені точні розв'язки, що відповідають нанокластерам, обмеженим двома дискретними доменними межами Ізінговського типу. Розглянуто як періодичні, так і вільні межові умови, що відповідають випадкам магнітних молекул малих розмірів і ланцюжковим кристалам відповідно. Встановлено детальну структуру всього спектра малих коливань і межі стійкості такої доменної структури від величини обмінної взаємодії та магнітного поля. Показано, що низькочастотні збудження відповідають внутрішнім модам, і вони практично повністю локалізуються в центральному домені такої структури. Такі моди описують локальні коливання доменних меж в потенціалі Пайерлса і осциляції їх ефективної ширини, а також їх синфазні та протифазні коливання. З ростом магнітного поля моди з найменшими частотами стають модами нестійкості, причому критичні значення поля відповідають або полям перевертання спінів, що веде до зменшення розміру нанокластера, або полям утворення кластера, обмеженого неколінеарними доменними межами. У той же час виявлено, що високочастотні коливання практично не зачіпають центральний домен, і зі зростанням магнітного поля такі збудження майже повністю від нього відбиваються. Побудована діаграма стійкості нанокластерів, обмежених колінеарними і неколінеарними доменними межами на площині параметрів обмінної взаємодії та магнітного поля. Запропоновано варіаційний підхід для опису дискретних неколінеарних магнітних структур, в рамках якого розраховано відповідні спінові розподіли, їх енергію і намагніченість. Знайдено аналітичний вираз для потенціалу Пайерлса, що добре погоджується з чисельними розрахунками, і виявлено, що діаграма стійкості магнітних нанокластерів має смугову структуру. Показано, що при зростанні магнітного поля відбувається стрибкоподібна періодична трансформація дискретних магнітних структур, пов'язана з переходом межі стійкості між станами з центром на вузлі та центром на зв'язку, що веде до стрибків намагніченості та енергії як функцій магнітного поля. Новими матеріалами, що мають знайдені спектральні та динамічні властивості, можуть бути метаматеріали, які побудовано з нещодавно синтезованих гігантських магнітних молекул з велетенським класичним моментом і добре контрольованою обмінною взаємодією.

Мезопористые нанокompозиты на основе диоксида титана как перспективные фотокатализаторы для очистки воды

М.В. Бондаренко, Т.А. Халявка, С.В. Камишан, Я.В. Панасюк

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев, Украина
bondarenko_maryna@ukr.net

На сегодняшний день актуальной проблемой является поиск новых наноразмерных материалов на основе полупроводников с возможностью их практического использования, в частности, для решения проблем очистки и защиты окружающей среды, превращения солнечной энергии в химическую и электрическую, создание сенсоров и приборов нанопотоники и др.

Одной из нарастающих проблем является очистка сточных вод, для решения которой используют химические, физические и биологические методы. Перспективными методами считаются фотокатализ и адсорбция. Наиболее известным широкозонным полупроводником считается диоксид титана, а наиболее известным адсорбентом — активированный уголь. Таким образом, материалы, состоящие из этих компонентов, могут быть эффективно использованы для очистки сводных стоков.

Таким образом, целью нашей работы было получение и исследование характеристик нанокompозитов на основе диоксида титана и активированного угля, с повышенной фотокаталитической активностью по отношению к органическим красителям при УФ- и видимом облучении.

Мезопористые наноразмерные порошковые фотокатализаторы диоксида титана, модифицированного углеродом, были получены цитратным и механохимическим методами. Полученные образцы были исследованы с использованием методов РФА, СЕМ, ВЕТ, ИК-спектроскопии и спектрального люминесцентного анализа. Фотокаталитическую активность изучали на примере модельных реакций деструкции красителей сафранина Т и родамина в водных растворах при УФ- и видимом облучении.

Выявлено, что полученные порошки являют собой округлые агломераты, состоящие из кристаллитов размером 15–20 нм. Исследование с помощью РФА указывает на высококристаллизованные материалы, на дифрактограммах которых присутствуют интенсивные пики, относящиеся к фазе анатаза.

Исследование полученных при 20°C изотерм сорбции–десорбции азота для синтезированных образцов показало наличие петли гистерезиса, что свидетельствует о мезопористой структуре порошков. Изотермы соответствуют типу IV классификации ИЮПАК для мезопористых материалов с H1 типом петли гистерезиса.

Композитные образцы проявили повышенную фотокаталитическую активность при УФ и видимом облучении по сравнению с диоксидом титана, причём во всех исследованных системах более активными оказались образцы, полученные цитратным методом. Также во всех исследованных случаях фотокаталитическая реакция удовлетворительно описывается кинетическим уравнением первого порядка. Установлено, что константы скорости деструкции красителей возрастают с увеличением их сорбции.

Таким образом, композитные материалы являются перспективными фотокатализаторами, которые можно использовать в экологическом фотокатализе для очистки промышленных стоков от различных органических загрязнителей, в частности, устойчивых в окружающей среде красителей.

IR-Spectroscopy Study of ZnO Nanoparticles Formation in Aged Zn(acac)₂/Ethanol Solution

A.V. Vasin¹, D.V. Kisel¹, S.V. Rarata¹, V.M. Naseka¹, V.V. Strelchuk¹,
V.A. Tyortyh², S.V. Sevostianov², V.S. Lysenko², A.N. Nazarov²

¹V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine

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

Liquid solutions of Zinc acetylacetonate Zn(acac)₂ is known to be used for synthesis of ZnO nanoparticles under elevated temperature. It is widely demonstrated that such processes are well effective for synthesis of ZnO nanoparticles but reproducibility of the nanoparticle morphology (size, shape, etc.) is pure and caused by fast process of agglomeration/nucleation/growth under heating. In present work it was studied the processes of ZnO clustering and formation of nanoparticles in Zn(acac)₂/ethanol solution without intentional heating but by ‘natural aging’ at room temperature conditions. Ethanol solutions of zinc acetylacetonate with different concentration were prepared and their photoluminescence and bonding structure were monitoring for time period of several months. No structural evolution were found in solutions with low concentration (1%) and high concentration (10%) while solution with moderate concentration of 4% after aging for 4–6 months changed the colour from transparent to yellow and exhibited strong visible broad band photoluminescence (PL) with emission maximum at 416 nm (3.0 eV) and pronounced excitation band at 364 nm (3.4 eV). Comparative study of crystalline ZnO powders, nanocrystalline ZnO thin films and aged ZnO solutions by PL spectroscopy, FTIR and Raman scattering allowed assigning structure evolution to spontaneous clustering and formation of amorphous ZnO nanoparticles. Existence of the ‘magic concentration window’ will be disused.

Ductility of polylactide blends reinforced with poly(butylene succinate) nanofibers

A.V. Voznyak, A.A. Wozniak

Donetsk National University of Economics and Trade named after M. Tugan-Baranovsky, Kryvyi Rih, Ukraine
avvoznyak@mail.ru

During the past decade, polymers produced from renewable resources were the subject of an increasing interest [1]. Among them, polylactide (PLA) having high strength and high elastic modulus appears as the most promising candidate for the substitution of petrochemical polymers, in the various markets. Moreover, owing to its non-toxicity, biodegradability and biocompatibility PLA can be regarded as a promising material for biomedical application. However, one main drawback of PLA is its brittle behaviour at room temperature, the origin of which being attributed to the occurrence of crazing.

In present work sustainable ‘green nanocomposites’ of PLA and poly (1,4-butylen succinate) (PBS) were obtained by slit die extrusion at low temperature. Dispersed PBS inclusions were sheared and longitudinally deformed with simultaneous cooling in a slot capillary and PBS nanofibers were formed. Shearing of PBS increased nonisothermal crystallization temperature by 30°C up to the range of PBS melting temperature. Tensile deformation was investigated by in-situ experiments in SEM chamber. Dominant deformation mechanism of PLA is crazing, however, there are dormant shear bands formed during slit die extrusion (Fig.). Pre-existing shear bands are inactive in tensile deformation but contribute to ductility by blocking, initiating and diffusing typical craze growth. PBS nanofibers are spanning PLA craze surfaces and bridging craze gaps when PLA nanofibrils broke at large strain. Straight crazes become undulated because either dormant or new shear bands become activated between crazes. Due to interaction of crazes and shear bands, the ductility increases while high strength and stiffness are retained.

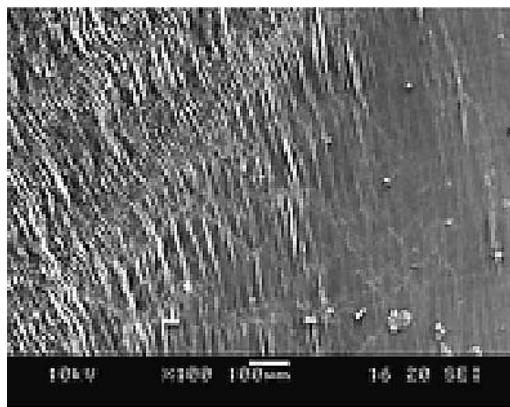


Fig. *In-situ* SEM micrograph of the of extruded PLA/PBS composite subjected to tensile test. The respective deformation is 0.095.

1. M.M. Reddy, S. Vivekanandhan, S.K. Bhatia, and A.K. Mohanty, *Progress in Polymer Science*, **38**: 1653 (2013).

Impact of graphene plates on structure alteration in graphene–epoxy nanocomposites

**B.M. Gorelov¹, A.M. Gorb², O.I. Polovina², A.B. Nadtochiy²,
D.L. Starokadomskiy¹, S.V. Shulga³, V.M. Ogenko³**

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

²*Taras Shevchenko Kyiv National University, Kyiv, Ukraine*

³*V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry, N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine*
bgorel@ukr.net

Impact of graphene on the structure of epoxy nanocomposites have been experimentally studied by using the programmable thermal desorption mass-spectroscopy (PTDMS), static mechanical loading (SML), swelling in polygraph-solvent, and ultrasound velocity measurements. Few-layer graphene complexes (FLC) have been prepared by using the technique of electrochemical exfoliation of graphite particles embedded into an acid solution. The average dimensions of the FLC were estimated as about 50 nm in thickness and 5 μm in both width and length. The X-ray diffraction analysis showed that the FLC contains about 40 single-atom-thick graphene sheets.

It have been shown by using PTDMS-technique that the thermal stability of epoxy nanocomposites increases when loading it with FLC at mass content $C_m \leq 5\%$. The effect is caused by chemical binding of short unlinked segments of macromolecular chains to free carbon bonds located at FLC-edges. The list of segments include (but is not limited to) the vinyl group CHCH_2 ($m/z = 27$), the carbon monoxide CO (28), the carbonyl group COH (29), OCH_2 (30), CH_2OH (31), and the epoxy chain moieties, such as $(\text{CH})_3$ (39), CHCH_2CH (40), CH_2CO (42), CH_3CO (43), CH_2OCH (43), CH_2OCH_2 (44), OHCHCH_3 (45), the carboxyl group COOH (45), COOCH (57), $\text{CH}_2\text{COHCH}_2$ (57), $(\text{CH}_2)_2\text{CHOH}$ (58), and COOCH_3 (59).

The another effect of graphene–epoxy chain interactions is that composite swelling weakens with increasing the loading.

The data obtained by using the SML-technique reveal that the tensile strength of the resin is equal to 40.2 MPa and remains unchanged under the FLC loading.

The dependences of shear (V_s) and longitudinal (V_L) phase velocities versus C_m have been measured in a MHz-frequency range. For the unfilled resin, the measured values are $V_s = 2349 \pm 24$ m/s, $V_L = 1239 \pm 12$ m/s. The dependences evidence that the dynamic elastic moduli of the composites undergo slight variations with the increasing loading and it is agrees with the SML-data.

On the whole, a conclusion can be drawn that at small level of loading (up to 5%) FLC cause a negligible impact on the 3D-network of long macromolecular chains, which determine both static and dynamic mechanical properties of the composites. From the other hand, FLC fasten short resin chains and thus promote an improvement in the thermal stability and a lowering in the swelling index (26% from the value of 35% for the unfilled resin).

Особливості організації та релаксації структури зварних з'єднань технічних поліетиленів

В.Л. Демченко, М.В. Юрженко, М.Г. Менжерес

*Інститут електрозварювання ім. С.О. Патона НАН України, Київ, Україна
dvaleriy1@ukr.net*

Серед найбільш розповсюджених полімерів, які широко використовуються для виготовлення різноманітних виробів, перше місце належить поліетилену, що за співвідношенням ціни, механічних властивостей та здатності до зварювання має переваги перед багатьма іншими полімерами.

Загалом у процесі формування зварного з'єднання відбувається ціла низка фізико-хімічних перетворень полімерів: змінюється текучість розплаву, відбувається орієнтаційна кристалізація, перекристалізація, рекристалізація і навіть часткова деструкція, внаслідок чого формується структура зварного з'єднання. Якщо враховувати складність цих процесів, зрозуміло, що одержати з'єднання з морфологією, цілком ідентичною вихідному матеріалу, практично неможливо. Тому фізико-механічні характеристики зварних з'єднань завжди відмінні від аналогічних характеристик вихідного полімерного матеріалу.

В роботі проведено комплексне дослідження структурних, термомеханічних та теплофізичних характеристик двох типів технічних поліетиленів ПЕ-80 та ПЕ-100 та їх зварних з'єднань, одержаних традиційним методом зварювання пластмас нагрітим інструментом «встик». Виявлено, що в процесі зварювання двох поліетиленів формується зварне з'єднання з текстуризованою кристалічною структурою, а також областями гетерогенності більшого розміру (20 нм) порівняно з індивідуальними поліетиленами ПЕ-80 (16 нм) і ПЕ-100 (18 нм). Показано, що міцність і термічна стабільність зварного з'єднання є кращими порівняно з відповідними характеристиками індивідуальних полімерів, що пояснюється підвищеною структурною упорядкованістю поліетиленів у зварному з'єднанні.

Також були проведені дослідження структурної організації зварних з'єднань технічних поліетиленів через 1 рік після зварювання (рис.). Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм зварного з'єднання дослідженого після зварювання (крива 1) та через 1 рік після зварювання (крива 2) показав, що з часом відбувається релаксація кристалічної фази у зварному з'єднанні. При цьому відбувається перехід від кристалічної модифікації α -форми до змішаної $\alpha\beta$ -форми. На це вказує прояв на дифрактограмі останнього трьох дифракційних максимумів при $2\theta_m = 21,50^\circ, 23,17^\circ, 23,90^\circ$, які характеризують орторомбічну та моноклінну кристалічні системи поліетиленів (крива 2).

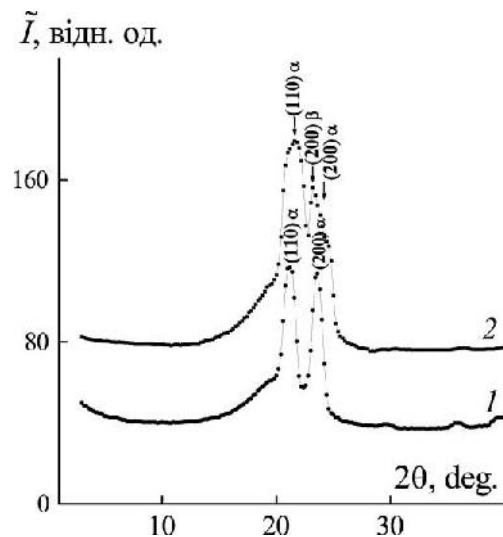


Рис. Ширококутові рентгенівські дифрактограми зварних з'єднань ПЕ-80/ПЕ-100, одержаних після зварювання (1) та через 1 рік після зварювання (2).

Наноккомпозити пектин–Ag⁰–поліетиленімін: структурна організація, термомеханічні властивості та антимікробна активність

В.Л. Демченко¹, С.В. Рябов¹, Н.П. Рибальченко², Л.А. Гончаренко

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, Україна

²Інститут мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України, Київ, Україна
dvaleriyl@ukr.net

Полімерні системи на основі поліелектролітних комплексів і наночастинок срібла виявляють антимікробні і фунгіцидні властивості і, отже, перспективні для застосування в медицині. Це обумовлює інтерес до одержання метал-полімерних наноккомпозитів з контрольованою структурою і властивостями.

У зв'язку з цим метою роботи є дослідження структурної організації, термомеханічних властивостей та антимікробної активності наноккомпозитів пектин–Ag⁰–поліетиленімін, сформованих методом термічного відновлення іонів срібла у поліелектроліт-металічних комплексах пектин–Ag⁺–поліетиленімін.

Термічне відновлення проводили в діапазоні температур 110–160°C протягом 30 хв., а також за оптимальної температури 150°C протягом 5, 10, 20 та 30 хв.

Проведені дослідження методом ширококутової рентгенографії показали, що термічне відновлення катіонів Ag⁺ в об'ємі поліелектроліт-металічних комплексів відбувається з утворенням наноккомпозиту на основі поліелектролітного комплексу пектин–поліетиленімін і наночастинок металічного срібла Ag⁰ за температури $\geq 110^\circ\text{C}$. На це вказує поява дифракційних максимумів при $2\theta_m \approx 38,2^\circ$ та $2\theta_m \approx 44,3^\circ$, що відповідають кристалографічним площинам гранецентрованої кубічної ґратки срібла, які характеризуються індексами (111) і (200) відповідно, і підтверджують наявність металічного срібла в системі.

Механізм термічного відновлення полягає у передачі електрона від атома азоту аміногрупи поліетиленіміну до іона Ag⁺ при руйнуванні поліелектроліт-металічних комплексів за температури 110°C і вище.

Методом малокутової рентгенографії встановлено, що з підвищенням температури, при якій відбувається відновлення катіонів Ag⁺ в поліелектроліт-металічних комплексах з подальшим формуванням наноккомпозитів, зростає рівень їх гетерогенності та зменшується ефективний розмір областей гетерогенності.

За допомогою методу термомеханічного аналізу показано зміну в широких межах температурних переходів при формуванні наноккомпозитів методом термічного відновлення.

Встановлено, що наноккомпозити з наночастинами срібла, одержані методом термовідновлення, проявляють високу бактерицидну активність щодо модельних грампозитивних (*S. aureus*) та грамнегативних (*E. coli*) мікроорганізмів і можуть бути перспективними антимікробними агентами для застосування у різних галузях медицини та харчової промисловості.

Особливості структуротворення в розплавах поліпропілен–полівініловий спирт (гліцерин)–метилкремнезем

Л.С. Дзюбенко¹, О.О. Сап'яненко¹, П.П. Горбик¹, В.П. Плавач², Н.М. Резанова²

¹*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ, Україна*

²*Київський національний університет технологій та дизайну, Київ, Україна*

Методом ДТА встановлено вплив вмісту метилкремнезему на характеристики фазових переходів у сумішах поліпропілен–полівініловий спирт (гліцерин)–метилкремнезем (ПП/ПВС(Гліц)/МК). За течії розплавів сумішей полімерів реалізується так зване явище специфічного волокнотворення: полімер дисперсної фази (ПП) утворює в масі іншого, матричного (ПВС), мікрОВОлокна (МВ) в напрямку течії. Дисперсний стан ПП суттєво змінює процеси плавлення та кристалізації компонентів суміші.

Мета роботи — встановити вплив вмісту МК та черговості його введення на фазові переходи та мікроструктуру в сумішах ПП/ПВС(Гліц). Масове співвідношення ПП/ПВС у сумішах складало 30/70, вміст Гліц в суміші ПВС(Гліц) — 7,0 мас.%, а вміст МК в попередній суміші ПП/МК — 0,1, 0,5 та 1,0 мас.%. Для досягнення тонкого диспергування ПП та МК в сумішах перемішування в розплаві здійснювали за допомогою черв'ячно-дискового екструдера.

На термограмах плавлення екструдатів на основі ПП/ПВС, що містять МК (0,1, 0,5, 1,0) прописується один ендотермічний асиметричний пік, бо полімери мають близькі температури плавлення. Основний пік (166–170°C) відповідає плавленню ПП, плече з боку високих температур (188–190°C) відповідає, ймовірно, за плавлення ПВС. Кристалізація ПВС із розплаву екструдатів ПП/ПВС(Гліц)/МК відбувається за більш високих температур (130–144°C), ніж вихідного ПВС (125°C). Слабкий розмитий екзоефект в інтервалі 120–98°C за вмісту МК 0,1 та 0,5 мас.% та чіткий екзоефект 116°C в інтервалі 119–104°C за вмісту 1,0 мас.% МК відповідають кристалізації ПП у високодисперсному стані у вигляді МВ. Широкий розмитий пік кристалізації ПП за вмісту МК 0,1 та 0,5 мас.% вказують на низький ступінь кристалічності та широкий розподіл кристалітів за розмірами. Кількісний аналіз типів структур за даними оптичної мікроскопії підтвердив, що введення МК сприяє формуванню тонших та більш рівномірних за товщиною МВ. Так середній діаметр МВ зменшується від 3,5 до 1,3–1,7 мкм та зростає однорідність їх розподілу за товщиною (дисперсія розподілу довгих МВ за діаметрами σ^2 зменшується від 1,5 до 1,3–0,9 мкм²), зменшується вміст небажаних структур: частинок — з 3,8 до 1,0–0,3 мас.%, плівок — з 9,7 до 1,1–5,5 мас.%. Знайдено, що оптимальним для волокнотворення є вміст МК в ПП 0,5 мас.%.

За вмісту МК 1,0 мас.% досліджено вплив черговості введення компонентів у суміш за змішування їх у розплаві за допомогою екструдера: ПП/МК+ПВС, ПВС/МК+ПП, ПП+ПВС+МК. З композитних гранул одержано екструдати, аналіз мікроструктури яких показав, що підготовка сумішей за трьома різними варіантами дає змогу одержати поліпропіленові МВ в масі ПВС. Найвищий вміст МВ (97,5 мас.%) з найбільш однорідним розподілом за діаметрами ($\sigma^2 = 1,1$ мкм²) характерний для черговості ПП+ПВС+МК, що може бути пов'язано з особливостями формування перехідного шару між ПП та ПВС.

Гібридні наноккомпозити на основі барвників і нановуглецевих структур

Н.О. Дерев'янко¹, О.О. Іщенко¹, А.В. Кулініч¹, Л.Ф. Шаранда², С.В. Шульга², В.М. Огенко²

¹Інститут органічної хімії НАН України, Київ, Україна

²Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна

andrii.kulinich@gmail.com; ogenko@ionc.kar.net

Особливе місце серед наноматеріалів займають світлочутливі композити, оскільки світло забезпечує максимальну швидкість передачі інформації. Унікальними перетворювачами світлової енергії є органічні барвники; вони характеризуються найвищими відомими значеннями екстинкцій, внаслідок чого є найбільш ефективними перетворювачами світлової енергії. Нанографіти (стос графенів нанометрового розміру) завдяки наявності спряженої π -електронної системи є потенційними матрицями для створення матеріалів з незвичайними електричними та магнітними властивостями [1]. Гібридні матеріали з електропровідних полімерів, вуглецевих трубок і оксидів графенів є перспективними для фотовольтаїки, а також для створення фотоконденсаторів великої ємності [2]. Поєднання в гібридному наноккомпозиті кращих характеристик барвників і вуглецевих структур обіцяє нові перспективи їх застосування.

Нами вивчено взаємодію поліметинових барвників — аніонного (1) і катіонного (2) — з вуглецевими наноструктурами різних типів.

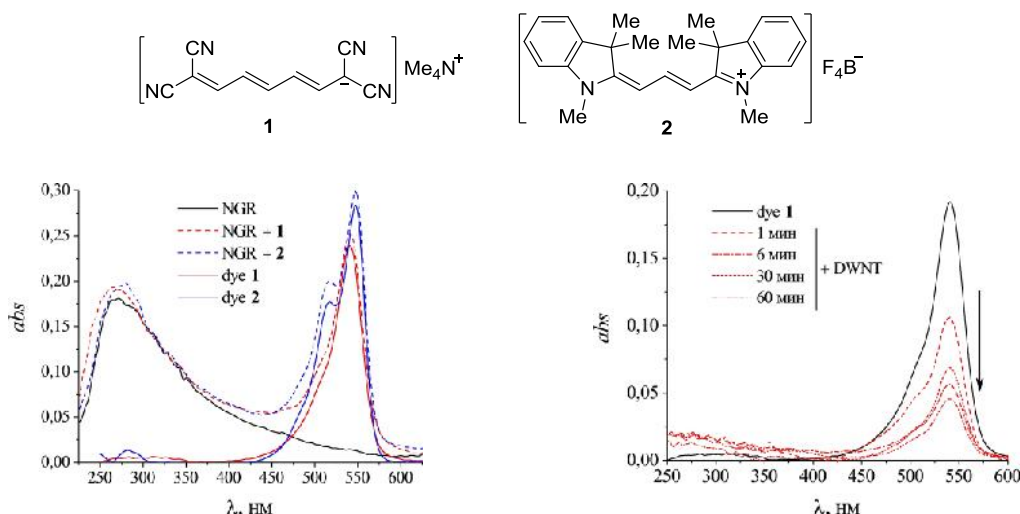


Рис. 1. Спектри поглинання NGR (0,1 мг/мл), барвників 1 та 2, а також їх сумішей у етанолі.

Рис. 2. Спектр барвника 1 у етанолі та його зміна в часі після додавання DWNT (0,1 мг/мл).

З нанографітом (NGR), як немодифікованим, так і модифікованим за допомогою діетиламіну результуючі спектри поглинання є суперпозицією спектральних кривих окремих компонентів (рис. 1), що свідчить про відсутність сильних специфічних взаємодій між барвниками і NGR у досліджуваних системах. Навпаки, з нанотрубками, як одно- (SWNT), так і дво- (DWNT) та багатостінними (MWNT) спостерігається швидке зменшення інтенсивності смуги поглинання барвників у часі, аж до досягнення певної рівноваги насичення (рис. 2). Причому з дво- та багатостінними нанотрубками зв'язується більша кількість барвника на одиницю маси, ніж з одностінними. Окрім того, спостерігається стабілізація суспензії нанотрубок у присутності барвників, зменшення швидкості їх осідання.

Даний ефект не може бути пояснений виключно сорбцією барвників на поверхні наноматеріалу. Імовірно, відбувається також інтеркаляція молекул барвників між вуглецевими шарами у багатостінних нанотрубках.

1. А.М. Знатдинов, *Известия высших учебных заведений*, **56**, № 7: 3 (2013).
2. G. Ning, T. Li, J. Yan, C. Xu, T. Wei, and Z. Fan, *Carbon*, **54**: 241 (2013).

Электрохимический синтез и электрокаталитические свойства наноразмерных мезопористых порошков карбида вольфрама

С.В. Кулешов, И.А. Новоселова, Е.Н. Федоришена

Институт общей и неорганической химии имени В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина
sergiykuleshov@gmail.com

На сегодняшний день самым востребованным материалом для электрокатализа, в том числе используемым в промышленных масштабах, является платина. Использование этого металла требует больших материальных затрат. Поэтому существует необходимость замены платины на менее дорогие материалы или уменьшение количества её использования [1].

Карбиды переходных металлов, в частности вольфрама (WC и W_2C), привлекают большое внимание благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокая электронная проводимость, коррозионная стойкость и способность противостоять многим каталитическим ядам. Эти свойства позволяют использовать их как катализаторы в различных электрокаталитических процессах [2]. Из-за относительной дешевизны методов получения, указанные материалы могут быть альтернативой дорогостоящей платины.

В промышленных масштабах карбид вольфрама получают методом карбонизации порошков вольфрама (его оксида) сажей или углеродсодержащими газами. Существует много нетрадиционных методов получения порошков карбидов вольфрама, которые позволяют получить наноразмерные частицы. Среди таких способов синтеза весьма перспективным является метод высокотемпературного электрохимического синтеза (ВЭС) [3].

Цель настоящей работы заключалась в электролитическом получении в галогенидно-оксидных расплавах под избыточным давлением углекислого газа, порошков карбида вольфрама, определении их химического, фазового состава, изучении морфологических и структурных особенностей, а также оценка возможности применения их как электрокатализатора в реакциях выделения водорода.

Для получения карбидных материалов использовали несколько составов электролитических ванн: (1) $Na, K|Cl-Na_2WO_4-NaPO_3$; (2) $Na, K|Cl-Na_2W_2O_7$; (3) $Na, K|Cl, F-Na_3WO_3F_3$ при избыточном давлении CO_2 (до 17 атм). Температура синтеза = $700-750^\circ C$. Плотность тока (i_k) = $0,05-0,2$ А/см². Электролизом указанных электролитов получены высокодисперсные порошки, морфология и свойства которых изучались методами РФА, СЭМ, ТЭМ, КРС-спектроскопией, БЭТ, ДТГ. Электрокаталитические испытания проводились в стандартной трехэлектродной ячейке с использованием графитового стрержня со слоем WC на торце, платинового противоиэлектрода и хлорсеребряного электрода сравнения.

Методом РФА установлено, что в зависимости от условий и параметров электролиза можно получать на катоде как композиционную смесь карбидов WC и W_2C с наноуглеродными структурами, так и однофазный гексагональный карбид вольфрама $\alpha-WC$. Рассчитаны параметры кристаллической решётки ($a = 2,9081 \pm 0,005$, $c = 2,8211 \pm 0,01$) и установлен средний размер частиц (5–10 нм). Методами СЭМ, ПЭМ обнаружена разная морфология синтезированного WC : творожистые конгломераты, слоистые частицы, нановолокна и наностержни. Электрокаталитические исследования показали, что перенапряжение выделения водорода на WC составляет 100–150 мВ, для графитового электрода эта величина составляет ~ 600 мВ. Токи при потенциале $-0,4$ В (относительно НВЭС) для образцов с карбидом вольфрама примерно в 30 раз больше, чем для немодифицированного графита, и составляют 75–80 мА/см².

В результате исследований установлено, что методом ВЭС можно получить ультрадисперсный монокристаллический карбид вольфрама с необходимыми свойствами для электрокатализа.

1. R.N. Singh, R. Awasthi, and C.S. Sharma, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **9**, No. 10: 5607 (2014).
2. Y. Liu, T. G. Kelly et al., *ACS Catalysis*, **3**, No. 6: 1184 (2013).
3. I.A. Novoselova, E.P. Nakonechnaya et al., *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **36**, No. 4: 491 (2014).

EPR and luminescence spectra investigations of nanoscale systems by the modified crystal field approach

K. Lamonova, O. Gorban, E. Zhitlukhina, R. Babkin, S. Orel, and Yu. Pashkevich

O.O. Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering, N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine
K.V.Lamonova@ukr.net

It is well known that the surface has an affect on the properties of nanosystems. In particular, a large number of atoms near the surface of nanoparticles, are situated in the highly distorted environment. The electron paramagnetic resonance (EPR) and optical spectroscopy both are the sensitive tools to obtain the unique information about the subsurface structure as well about the structure of the nanoparticles as a whole. As a rule, the interpretation of EPR and optic spectra is based on the effective spin-Hamiltonian method developed by M. Pryce in 1950. However, for low-symmetry complexes the number of spin-Hamiltonian constants greatly increases. With a deficiency of crystallographic data, it inevitably leads to mathematical and experimental complications. Here, to avoid these problems, a modified crystal field theory (MCFT) [1] will be used for the EPR and luminescence spectra study. Undoubted advantage of this method is the ability to operate with a single parameter, an effective nuclear charge of the impurity atom. This parameter can be determined from the experimental values of g -factors obtained from the EPR spectra. Thanks to simple parameterization, the MCFT gives the opportunity to explore coordination complexes with arbitrary symmetry and a set of ligands and to model different types of coordination complex distortions.

The above technique was applied to different compounds (ZnAl_2O_4 , LiGa_5O_8 , ZnWO_4) doped by Cu^{2+} ions. Moreover, this technique was tested on the luminescence spectra of the nanostructure carbon-nitride films, doped by the europium chloride $\text{CN}_x\text{:EuCl}_3$ and on the $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ polymeric compound. Some useful results have been obtained. One of them, as an example, is shown below.

An interesting manifestation of the dynamic Jahn–Teller effect can be observed in the EPR spectrum of the $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ polymeric compound. The copper ions form two types of vertex-bonded coordination complexes with different kinds of ligands in the equatorial and the axial positions in this compound. This is reflected in the EPR spectrum. At room temperature the EPR spectrum is superposition of two signals from the paramagnetic Cu(II) centres with different ligands in the nearest surroundings. Experimental g -factor values and its symmetry suggest a strong tetragonal compression along the axial axis of one complex and a tetragonal compression of the equatorial plane of other complex. The MCFT calculations revealed that the slight Jahn–Teller distortions of above coordination complexes with different signs confirm this assumption. Thus, at room temperature, the coordination complexes undergo the dynamic Jahn–Teller effect. The ligand displacements equal to $\approx \pm 0.08 \text{ \AA}$.

In conclusion, we note that the electronic spectra and g -factor values of an impurity ion can be simulated by arbitrary distortions of the ligand cage using the MCFT approach. Our calculations demonstrate high sensitivity of the g -factor value to tiny distortions. Thus, the combination of EPR technique with the MCFT interpretation gives opportunity to study surface details of nanostructured compounds doped by impurity ions.

Роботу підтримано грантом № 53/16-Н цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій».

1. K.V. Lamonova, E.S. Zhitlukhina, R.Yu. Babkin, S.M. Orel, S.G. Ovchinnikov, and Yu.G. Pashkevich, *J. Phys. Chem. A*, **115**: 13596 (2011).

Магнітна взаємодія нанорозмірних плівок Ni та Dy₂O₃

**Г.В. Лашкар'юв, А.М. Касумов, В.М. Караваєва,
А.А. Микитченко, Ю.Ю. Румянцева**

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, Україна
geolash@ipms.kiev.ua*

Метою даної роботи є встановлення наявності магнітної взаємодії між контактуючими нанорозмірними плівками Ni та Dy₂O₃, яке може бути використано для підвищення ефективності роботи приладів спінтроники, як це було показано для контактуючих шарів Fe₃O₄ та оксидів рідкоземельних металів [1]. В якості методу виявлення взаємодії на межі плівок Ni та Dy₂O₃ використовувалося відоме співвідношення, яке встановлює зв'язок між магнітним опором $\Delta\rho/\rho_0$ ферромагнетика та його наведеною I та спонтанною I_s намагніченістю [2]: $\Delta\rho/\rho_0 = a(I^2 - I_s^2)$. Припускалося, що якщо в результаті нанесення на плівку Ni шару Dy₂O₃ магнітоопір зміниться, то це буде свідчити про зміну й намагніченості металу, що можливо лише за умови існування магнітної взаємодії між Ni та Dy₂O₃. Шунтувальним впливом Dy₂O₃ на магнітоопір Ni можна знехтувати з огляду на гарні діелектричні властивості даного оксиду. Плівки Ni товщиною 100 нм були суцільними (не острівцевими) та мали полікристалічну структуру, плівки Dy₂O₃ — аморфними. На рис. 1 представлено залежність магнітоопору $\Delta\rho/\rho_0$ плівки Ni від напруженості $\mathbf{H}$

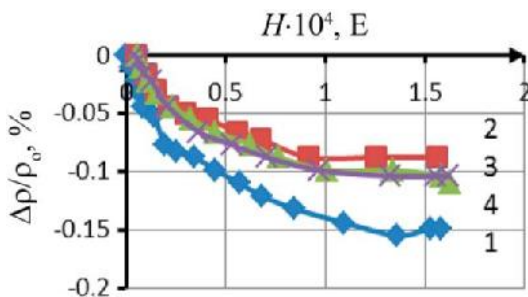


Рис. 1.

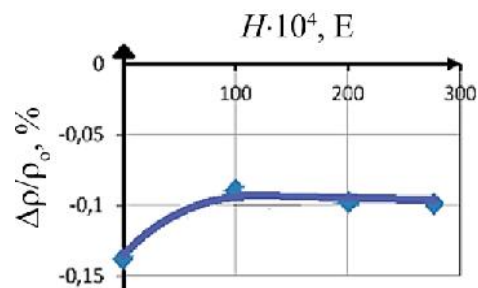


Рис. 2

зовнішнього магнітного поля без (1) та з контактуючими з нею шарами Dy₂O₃ товщиною 100 (2), 200 (3) и 280 нм (4). Вектор $\mathbf{H}$ перпендикулярний до напрямку струму через плівку Ni, та лежить у площині шарів Ni та Dy₂O₃.

Як видно з рис. 1, нанесення на плівку Ni шару Dy₂O₃ призводить до помітної зміни магнітоопору нікелю, тобто і до зміни намагніченості даного металу. Це свідчить про наявність магнітної взаємодії між контактуючими шарами Ni та Dy₂O₃. Оскільки величина $\Delta\rho/\rho_0$ зменшується, то з раніш згаданого співвідношення видно, що в результаті магнітної взаємодії з с Dy₂O₃ відбувається ріст спонтанної I_s плівки Ni. Побудована за результатами рис. 1 залежність $\Delta\rho/\rho_0$ від товщини шару Dy₂O₃ при $|\mathbf{H}| = 10^4$ Е (рис. 2) має область насичення, що проявляється при $h \geq 100$ нм. Вона може бути пов'язана з існуванням граничної товщини плівки Dy₂O₃, понад значень якої вплив оксиду на намагніченість Ni не виявляється.

1. А.М. Касумов, В.З. Хриновский, В.М. Караваєва, *Современные проблемы физического материаловедения*, **23**: 165 (2014).
2. В.С. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).

Гранулометричні характеристики порошку титанового сплаву ВТ 20, одержаного методом відцентрового плазмового розпорошення електроду

З.А. Дурягіна¹, А.М. Тросянчин¹, І.А. Лемішка¹, О.А. Джуган²

¹Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна

²Запорізький національно технічний університет, Запоріжжя, Україна

Такі високотехнологічні галузі як авіабудування, машинобудування та космічна промисловість потребують виготовлення виробів з підвищеними показниками якості при мінімальних фінансових затратах, що вимагає від підприємств-виробників економії матеріальних ресурсів та зниження собівартості готових виробів. Досягти потрібного ефекту можна при застосуванні так званих адитивних технологій, які уможливають одержувати вироби складної конфігурації в рекордно короткі строки. Крім того, одержані вироби не потребують фінішного механічного оброблення, що значно знижує собівартість виробів.

В машинобудуванні основним матеріалом для виготовлення виробів методами адитивних технологій є металеві порошки. Серед них найбільш перспективними вважаються порошки титанових сплавів, завдяки їх високим експлуатаційним характеристикам: висока питома міцність, втомна міцність, в'язкість руйнування і корозійна стійкість. Однак, одержання сферичних порошків є вкрай складним і дороговартісним технологічним процесом. Тому вкрай важливим є оптимізація параметрів технологічного процесу з метою усунення дефектів із поверхні, а також досягнення максимально можливого ступеня однорідності сферичних частинок порошку. В даній роботі досліджено гранулометричні характеристики сферичного порошку сплаву ВТ 20, одержаного за допомогою методу плазмового розпорошення електроду.

Металографічні дослідження морфології порошку виконувались з використанням сканувального електронного мікроскопу EVO 40XVP. Дослідження проводилися за збільшення у 50 та 100 разів.

Гранулометричний аналіз виконували за допомогою спеціалізованого матеріалознавчого комплексу аналізу зображень ImageJ.

Ступінь неоднорідності (полідисперсність) порошку, визначалася методом побудови Гауссової кривої на основі гістограми розподілу частинок в певній фракції.

В роботі досліджено гранулометричні характеристики порошку сплаву ВТ 20 після сфероїдизації методом відцентрового плазмового розпорошення електроду. Розподіл за фракціями виконувався за допомогою ситового методу відповідно до ГОСТ Р 51568-99.

Згідно з результатами металографічних досліджень порошок характеризується глобулярною формою частинок із зернистою будовою поверхні, яка є характерною при незначному перепаді температур під час охолодження при сфероїдизації.

Дані гранулометричного аналізу свідчать про незначний розкид частинок за розмірами в межах однієї фракції. Виявлено взаємозалежності між фракційним складом порошку та ступенем його неоднорідності. Встановлено середній розмір домінуючих частинок у кожній фракції.

Результати порівняння даних одержаних на основі побудови Гауссових кривих свідчать про те, що із зменшенням фракції частинок їх полідисперсність зростає.

Електрофізичні властивості системи поліамід–графені

О.М. Лісова, С.М. Махно, Г.М. Гуня, Ю.І. Семенцов, М.Т. Картель

Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України, Київ, Україна
oksana.garkusha@gmail.com

Область застосування графенів є надзвичайно широкою, на їх основі створено транзистори, високочутливі сенсори, конденсатори великої ємності, світлодіоди та багато інших електронних пристроїв і функціональних елементів. Утилізація графітопохідних матеріалів дешева та екологічна. Тому технології одержання високоякісних графенових матеріалів та композитів на їх основі є однією з прерогатив сучасних досліджень.

Метою роботи є синтез та встановлення закономірностей зміни електрофізичних властивостей композитів системи поліамід–нанопластили графенів (NPG) в залежності від об'ємного вмісту компонентів.

NPG одержували методом електрохімічної диспергації графітових електродів у лужному електроліті (KOH) низької концентрації при пропусканні струму до 60 мА/см². Для сепарації великих графітових частинок від нанорозмірних електроди розміщувались між фільтрами з поліпропіленової тканини. Композити одержували наступним чином: до порошку поліаміду марки 12/12 (ПА 12/12) промислового виробництва додавали суспензію NPG, диспергували в УЗДН-Н протягом 2 хв., висушували за температури 350 К, перетирали вручну до одержання рівномірної консистенції. Пресували з розплаву при температурі 460 К і тиску 5 МПа.

Зразки системи ПА 12/12–NPG досліджували методом оптичної мікроскопії, рентгенофазового та термогравіметричного аналізу, методом імпедансної спектроскопії, а також електропровідності на низьких частотах та комплексної діелектричної проникності у надвисокочастотному діапазоні.

Термогравіметричні вимірювання, а саме втрату маси (TG) проводили в статичній атмосфері повітря. На термогравіметричній кривій TG спостерігаються спади, які відповідають частковому розпаду досліджуваного зразку NPG за даних температур. В температурному діапазоні 450–620 К відбувається втрата маси близько 18%, що пов'язується з розкладом оксигеновмісних функціональних груп і супроводжується виділенням води і вуглекислого газу. У діапазоні 670–1020 К втрачається близько 50% початкової маси, що є результатом окиснення NPG. Після 1020 К спостерігається окиснення частинок полікристалічного графіту.

Дослідження дійсної (ϵ') та уявної (ϵ'') складової комплексної діелектричної проникності композитів проведено в діапазоні 8–12 ГГц за допомогою інтерферометра на основі вимірювача різниці фаз РФК2-18 та вимірювача коефіцієнта стоячих хвиль і послаблення Р2-60 безелектродним методом, а електропровідність на низьких частотах двоконтактним методом за допомогою вимірювача емітансу Е7-14. Залежність електропровідності системи від об'ємного вмісту (ϕ) NPG має нелінійний характер, значення електропровідності зростають вже при 0,005 (об.); найбільш різка зміна спостерігається в області об'ємного вмісту NPG ($0 < \phi < 0,03$) на 9 порядків величини, що свідчить про реалізацію перколяційного переходу. Проведений аналіз експериментальних результатів дає змогу визначити параметри перколяційного рівняння для системи ПА 12/12–NPG, а саме значення порогу перколяції $\phi_c = 0,011$, критичний індекс $t = 2,38$ та ефективну електропровідність масиву NPG $\sigma_i = 1,36 \cdot 10^1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Концентраційні залежності ϵ' і ϵ'' на частоті 9 ГГц зростають зі збільшенням вмісту NPG в дослідженій області концентрацій і досягають значень $\epsilon' = 29,8$ та $\epsilon'' = 26$ при $\phi = 0,06$.

Роботу виконано за підтримки цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій» № 37/16-Н.

Electromagnetic interference shielding of cross-linked polyurethane/carbon nanotubes/Fe₃O₄ composites

**Eu.V. Lobko¹, L.Yu. Matzui², V.V. Oliynyk², V.L. Launetz²,
Yu.V. Yakovlev¹, Z.O. Gagolkyna¹, V.V. Klepko¹**

¹*Institute of Macromolecular Chemistry, N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

²*Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine*

lobko_zhenia@i.ua

The creation of materials with an electromagnetic interference (EMI) shielding properties is very useful and important for today. Such materials can be exploited as absorbers of micro and millimetre waves in wide frequency range. But the metal based materials with such properties are extremely heavy. So, the replacement of metal particles by much lighter components as carbon fillers is perspective direction. The obtaining of EMI shielding materials based on polymers is the way for the creation of the materials with high surface adhesion and low amount of nanofillers, but, in the same time, with high electromagnetic shielding properties.

Thus, the cross-linked polyurethane (CPU) with multiwalled carbon nanotubes (CNTs) and/or nanoparticles Fe₃O₄ were synthesized. CPUs were synthesized in two stages. The first one was obtaining the prepolymer on the prepolymer based on polypropylene glycol with molecular weight 1000 and toluene diisocyanate. And the second one was prepolymer cross-linked with trimethylol propane. The CNTs length is 5 μm , the average diameter is 20 nm. The particles of Fe₃O₄ are spherical with average diameter of 12 nm. CNTs and/ or Fe₃O₄ were added in reaction mass as the dispersion in dichloromethane.

Figure 1 presents the electromagnetic shielding efficiency (SE_T) of CPU composites with CNTs and/or Fe₃O₄ in the frequency range of 26–37 GHz. Figure 2 shows the frequency dependences of the reflection loss (RL) of such polymer composites.

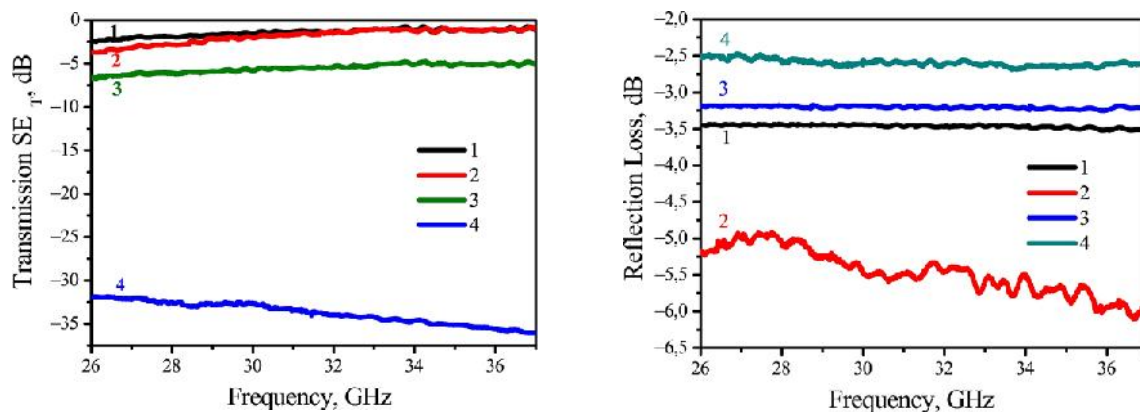


Fig. 1. The electromagnetic shielding efficiency for **Fig. 2.** The reflection loss for CPU/1% Fe₃O₄ (1), CPU/1% Fe₃O₄ (1), CPU/10% Fe₃O₄ (2), CPU/1% CPU/10% Fe₃O₄ (2), CPU/1% CNT/1% Fe₃O₄ (3), CNT/1% Fe₃O₄ (3), CPU/10% CNT/10% Fe₃O₄ (4). CPU/10% CNT/10% Fe₃O₄ (4).

As one can see from Fig. 1, the values of SE_T for the composite CPU/Fe₃O₄ with 1% wt. and 10% wt. of nanoparticles (curve 1 and 2) are low. The addition of 1% wt. CNTs (Fig. 1, curve 3) does not significantly increase the SE_T (from -2,5 dB to -7 dB). But the addition of 10% of CNTs (Fig. 1, curve 4) leads to considerable increasing of SE_T from -2,5 dB to -32–36 dB. This effect may be linked with the increase of the electrical conductivity of the composites.

The RL (Fig. 2) is the highest for CPU/10% Fe₃O₄ and is equal to -5–-6 dB.

Thus, the polyurethane with both CNTs and Fe₃O₄ nanoparticles is promising material with high electromagnetic shielding properties.

The effect of metal complexes on the properties of polyurethane/carbon nanotubes composites

Z.O. Gagolkina, Eu.V. Lobko, Yu.V. Yakovlev, V.V. Klepko

Institute of Macromolecular Chemistry, N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine
lobko_zhenia@i.ua

Carbon nanotubes (CNT) are useful materials for creation modified polymer composites with wide range of usage. For example, such polymer composites (including polyurethanes/CNTs composites) can be used as electro and thermoconductive materials with high mechanical properties. But the formation of such materials accompanied by some problems such as inhomogeneity dispersion of nanotubes in the bulk of polymers and achievement of optimal properties at the low amount of nanofillers (low percolation threshold).

For solving this problem we proposed the introduction of the multiwalled CNTs in cross-linked polyurethanes (CPUs) *in situ* in the presence of catalysts of polymerization. As catalyst of polyurethane formation the acetylacetonates of Cu^{2+} , Co^{3+} , Cr^{3+} and Fe^{3+} were used. The using of catalyst can drastically decreases the formation of aggregation of the nanotubes.

CPU was synthesized from stage of pre-polymer based on polypropylene glycol with molecular (PPG) and toluene diisocyanate (2,4-/2,6-isomers = 80/20) (TDI). The pre-polymer was cross-linked with trimethylol propane. Multiwalled CNTs were added in reaction mass as the dispersion in dichloromethane (CH_2Cl_2). The CNT content in polymer nanocomposites was varied from 0.1% to 3% wt. The metal complex added in amount of 1% wt.

With the increasing of CNTs concentration the electrical conductivity of the all composites grows. Percolation threshold for CPU/CNT was observed at 0.63% of filler content that accompanied with increasing of the electrical conductivity (by 4 orders) (Fig., curve 1).

The introduction of the CNTs in the polyurethane matrix in the presence of catalytically active metal complexes (in particular, $\text{Fe}(\text{acac})_3$) had an impact on a stabilization of the nanotubes in the polymer bulk. The percolation threshold for the composites was observed at 0.02% of filler content resulted in drastic increase of electrical conductivity by 7 orders (Fig., curve 5).

For composites CPU/CNT/1% $\text{Cu}(\text{acac})_2$, CPU/CNT/1% $\text{Co}(\text{acac})_3$, CPU/CNT/1% $\text{Cr}(\text{acac})_3$, the increasing of electrical conductivity is by 5 orders (Fig., curve 2, 3, 4, respectively). The percolation thresholds for above composites were equal to 0.1% (CPU/CNT/1% $\text{Cu}(\text{acac})_2$ and CPU/CNT/1% $\text{Co}(\text{acac})_3$) and 0.4% for CPU/CNT/1% $\text{Cr}(\text{acac})_3$.

Also, the addition of CNT in polyurethanes increased the value of tensile strength by 3.5 times. Simultaneously, the thermal conductivity of CPU/CNT grows by 2.5 times. But it did not change for composites with metal compounds.

Thus, the control of the filler content and addition of metals complexes allow to obtain the composite materials with required electrical and thermal conductivity, tensile strength and other characteristics.

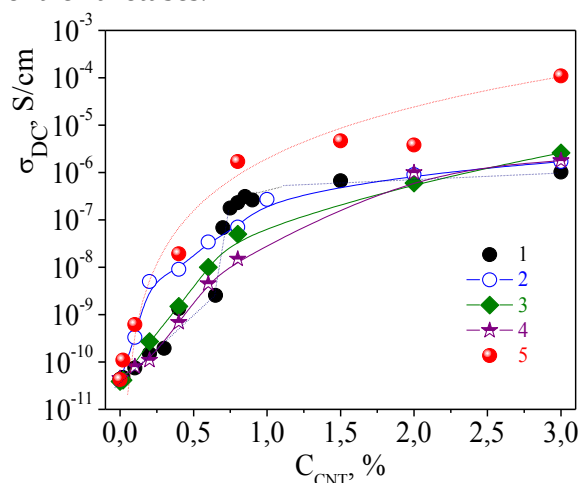


Fig. Electrical conductivity on the direct current for different concentration of CNTs for composites CPU/CNT (1), CPU/CNT/1% $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (2), CPU/CNT/1% $\text{Co}(\text{acac})_3$ (3), CPU/CNT/1% $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (4) and CPU/CNT/1% $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (5).

Waveguide structure on the base of magneto-optic film and dielectric nanocomposite multilayer in the near-IR regime

I.S. Panyayev¹, N.N. Dadoenkova^{1,2}, Yu.S. Dadoenkova^{1,2,3}, I.A. Rozhleys⁴,
M. Krawczyk⁵, I.L. Lyubchanskii², D.G. Sannikov¹

¹Ulyanovsk State University, Ulyanovsk, Russian Federation

²O.O. Galkin Donetsk Physical and Technical Institute, N.A.S. of Ukraine, Donetsk, Ukraine

³Novgorod State University, Veliky Novgorod, Russian Federation

⁴National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, Russian Federation

⁵Faculty of Physics, Adam Mickiewicz University in Poznań, Poznań, Poland

igorl@fti.dn.ua

The optical properties of TE- and TM-waves in the hybrid four-layer magneto-optic (MO) nanocomposite waveguide (WG) are investigated. The system consists of a MO layer of yttrium-iron garnet (YIG) on dielectric substrate covered by nanocomposite (NC) multilayer dielectric structure and is described in terms of the effective medium approach. The numerical computations of dispersion and energy flux dependence in the near infrared (IR) regime are performed. The modulation of the Q -factor of the fluxes in the WG-layers is calculated. The Fig. demonstrates the partial power flux redistribution of the TM-modes. The results of partial power fluxes calculations in the structure for TM_0 -, TM_1 -, and TM_2 -modes are presented in Fig. (P_1 and P_2 refer to YIG and NC layers, respectively). It is shown that the

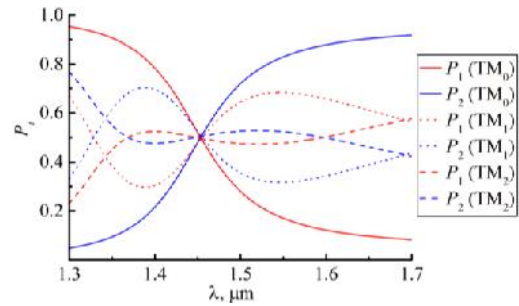


Fig. The partial power fluxes P_i as a function of wavelength for TM-modes (the indices $i = 1, 2$ denote the YIG- and NC-layers); $L_1 = L_2 = 7$ μm and $\Theta = 0.65$.

TM_0 -mode changes the propagation regime with increasing of the wavelength λ , thus, the partial power flux P_1 in the YIG-layer decreases, while P_2 in the NC-layer increases. The partial power fluxes of the modes of the higher orders (namely, the TM_1 - and TM_2 -mode) oscillate with the change of λ . As one can see from Fig., for TM_0 -mode the equal power fluxes coincide at $\lambda \approx 1.45$ μm , TM_1 -mode at $\lambda \approx 1.35$ μm and for TM_2 -mode at $\lambda \approx 1.45$ μm . The fundamental TM_0 -mode has a largest Q -factor $Q = 10\log_{10}(P_1/P_2)$ of the order of 6 dB can be achieved in the λ -range of about 200 nm. A λ -tunable optical switch can be constructed on base of the given structure with a possibility of changing the logical state of the WG optical cell. Moreover, the structure can be used as a two-channel polarization splitter at the fixed λ , where the TE_0 -mode propagates in one layer and the TM_0 -mode propagates in another one. The features of TE- and TM-polarized wave propagation in the four-layer NC-based magnetic waveguide structure have been investigated in the long-wavelength approximation and the dispersion equation has been obtained taking into account the NC-layer and bigyrotropy of the magnetic layer. The distribution of the power flux across the structure shows the ability either to spatially separate the different polarization modes within the structure or to allocate the main part of the power flux of the fundamental mode between the WG-layers. Such a system can be used as a polarization filter controlled with the geometrical parameters of the structure and with the so-called λ -tuning.

This research is supported by: European Union's Horizon 2020 research and innovation program under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No. 644348 (M.K., N.D., Y.D., and I.L.), COST Action MP1403 (N.D., Y.D., and I.L.), grants from the Ministry of Education and Science of Russian Federation: Project No. 14.Z50.31.0015 and No. 3.2202.2014/K (N.D., Yu.D., I.P and D.S), and by the Ukrainian State Fund for Fundamental Research under project No. $\Phi 71/73$ -2016 (I.L.).

Окиснення та гідрування монооксиду вуглецю на наночастинках кобальту, нанесених на Al_2O_3 : вплив розміру на каталітичні властивості

В.І. Марчук, Є.Ю. Калішин, П.Є. Стрижак

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, Київ, Україна
vasyl.marchuk@gmail.com

Специфічні фізико-хімічні властивості наночастинок Co , порівняно з його макрокристалічним станом, дають змогу варіювати каталітичну активність і селективність Co -вмісних каталізаторів [1]. Co -вмісні наночастинки проявляють значну активність у реакції окиснення CO , проте у літературі недостатньо уваги приділено вивченню розмірного ефекту у цьому процесі [2]. Використання монодисперсних нанесених наночастинок кобальту є перспективним для вирішення важливої проблеми процесу Фішера–Тропша — підвищення селективності.

Метою даної роботи є з'ясування впливу розміру нанесених на Al_2O_3 наночастинок нікелю та кобальту на їх каталітичні властивості в реакціях окиснення та гідрування CO .

Наночастинки кобальту одержували у вигляді колоїдних розчинів шляхом розкладу Co -вмісних органічних сполук у органічних розчинниках за підвищеної температури. За результатами ТЕМ, одержані наночастинки мали діаметр 3,6 нм, 4,3 нм, 5,5 нм, 6,5 нм, 9,6 нм із середнім квадратичним відхилом, що не перевищував 15% від їх діаметру.

Нанесенням колоїдних розчинів наночастинок Co на Al_2O_3 з подальшим випарюванням розчинника було одержано нанофазні Co -вмісні каталізатори. Для порівняння каталітичних властивостей нанофазних каталізаторів було одержано просочувальний каталізатор $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Одержані каталізатори було охарактеризовано методами ТЕМ, хемосорбції кисню, адсорбції азоту. Було визначено питому площу поверхні $S_{\text{пит.}}$ нанесених наночастинок Co за результатами ТЕМ і хемосорбції кисню. Встановлено, що значення питомої площі поверхні металу, яка визначена методом титрування киснем менша за значення, що визначене за результатами ТЕМ-досліджень.

Швидкість реакції окиснення CO розраховували, використовуючи дані про $S_{\text{пит.}}$ кобальту, одержані методом ТЕМ і методом хемосорбції кисню. Залежності швидкості реакції від розміру наночастинок Co , одержані з використанням даних різних методів, мають різний характер. У випадку визначення $S_{\text{пит.}}$ за результатами ТЕМ-досліджень швидкість реакції з розміром наночастинок проходить через максимум (рис., а). Якщо ж визначати площу $S_{\text{пит.}}$ за методом титрування кисню, швидкість окиснення CO зменшується із збільшенням розміру наночастинок (рис., б).

Каталітичні властивості просочувального каталізатора та каталізатора з діаметром наночастинок 5,5 нм було досліджено у реакції гідрування CO . Встановлено, що порівняно з просочувальним каталізатором, який приводить до утворення широкого спектру вуглеводневих фракцій, нанофазний каталізатор проявляє високу селективність до найлегших вуглеводнів. Так, за температури 215°C єдиним продуктом гідрування, крім метану (85,9%), є етилен (14,1%).

1. K. An and G.A. Somorjai, *ChemCatChem*, **4**, No. 10: 1512 (2012).
2. V. Iablokov, R. Barbosa, G. Pollefeyt, I. Van Driessche, S. Chenakin, and N. Kruse, *ACS Catal.*, **5**, No. 10: 5714 (2015).

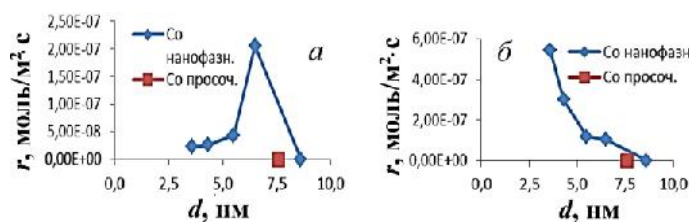


Рис. Залежність швидкості реакції окиснення CO від діаметру наночастинок Co . $S_{\text{пит.}}$ Co визначено: (а) за результатами ТЕМ-досліджень; (б) за результатами методу хемосорбції кисню.

Мессбауерівські і ультразвукові дослідження литих високоентропійних сплавів

В.М. Надутів, О.І. Запорожець, С.Ю. Макаренко, М.О. Дордієнко

Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна
nadvtl@imp.kiev.ua

Високоентропійні сплави (ВЕС) — новий клас багатокомпонентних сплавів, в яких більше 5 елементів з концентрацією в межах $5 \leq c_i \leq 35$ ат.%. Термін «високоентропійний» був наданий сплавам, виходячи з моделі, в якій припускається, що це твердий розчин з максимальною ентропією (атоми розподілені хаотично).

Завдяки особливостям структури ВЕС демонструють високий рівень властивостей: твердість, опір абразивному зносу, в том числі при високих температурах, термічну стабільність, корозійну стійкість, питомий електроопір, низьку теплопровідність. Проте питання щодо дифузії, фазових перетворень, атомного упорядкування, міжатомної взаємодії в ВЕС висвітлено в сучасній літературі недостатньо. Роботи, що виконуються, нові й актуальні.

В цій роботі досліджено параметри надтонкої взаємодії, акустичні і пружні властивості високоентропійних сплавів $\text{Al}_x\text{CuCrCoNiFe}$ ($x = 1, 1,8$) в литому стані за допомогою мессбауерівської спектроскопії, рентгенівської дифрактометрії та надточної ультразвукової спектроскопії.

Виявлено широкий розподіл надтонких магнітних полів на ядрах заліза (5,0–36,3 Тл) і ізомерних зсувів ($-0,15$ – $+0,28$ мм/с) в ВЕС, які є результатом багатофазності стану і неоднорідності близького атомного порядку в фазах (рис.).

Показано, що литий ВЕС $\text{Al}_x\text{CuCrCoNiFe}$ являє собою акустично і пружно неоднорідну систему. Усереднені модулі пружності литого еквіатомного ВЕС ($\langle E \rangle = 172,8$ ГПа, $\langle G \rangle = 65,3$ ГПа, $\langle B \rangle = 161,8$ ГПа) і температура Дебая $\langle \Theta_D \rangle = 436$ К перевищують ці значення для чистих металів, що входять до складу ВЕС. Коефіцієнт Пуассона $\langle \eta \rangle = 0,312$ – $0,322$, а відношення $\langle B \rangle / \langle G \rangle = 2,321$ – $2,477$ (табл.).

Відхилення від еквіатомного складу по Al ($x = 1,8$) приводить до перерозподілу s-електронної спінової і зарядової густини на ядрах атомів заліза, збільшує модулі пружності і температуру Дебая приблизно на 4–5%.

ТАБЛИЦЯ. Значення густини (ρ), усереднені швидкості ультразвуку ($\langle v_l \rangle$, $\langle v_t \rangle$), модулі пружності ($\langle E \rangle$, $\langle G \rangle$, $\langle B \rangle$), коефіцієнт Пуассона ($\langle \eta \rangle$) і температура Дебая (Θ_D) литих ВЕС.

Сплав	ρ , г/см ³	$\langle v_l \rangle$, м/с	$\langle v_t \rangle$, м/с	$\langle E \rangle$, ГПа	$\langle G \rangle$, ГПа	$\langle B \rangle$, ГПа	$\langle \eta \rangle$	Θ_D , К
AlFeCoNiCuCr	7.378	5907.4	2975.0	172.8	65.3	161.8	0.322	436
Al _{1,8} FeCoNiCuCr	6.8465	6054.3	3142.9	180.1	68.7	159.4	0.312	458

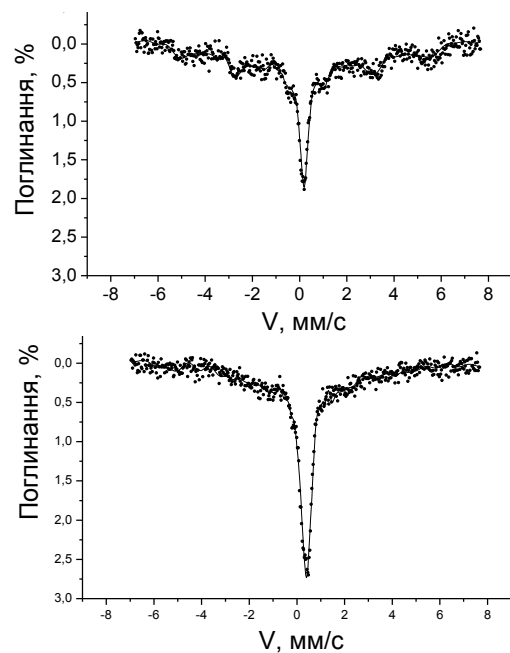


Рис. Мессбауерівські спектри литих ВЕС $\text{Al}_x\text{FeCoNiCuCr}$: а) $x = 1,0$; б) $x = 1,8$.

Розмірзалежний перенос електронів в гетероструктурах нанокристалів ZnO з одношаровим нітридом вуглецю

А.Л. Строук, Я.В. Панасюк, С.Я. Кучмій

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, Київ, Україна
kuchmiy@inphyschem-nas.kiev.ua

Інтерес до графену і одношарових (ОШ) метал-халькогенідів стимулював пошук нових способів ексfolіації шаруватих сполук, у тому числі графітоподібного нітриду вуглецю (GCN). GCN формується з ОШ гептазинових гетероциклів, зв'язаних у нескінченні листи або смуги багатьма водневими зв'язками. Були зроблені численні спроби одержати ОШ нітрид вуглецю (ОШCN), щоб з'ясувати його унікальні властивості, які відрізняються від властивостей GCN. Нещодавно нами був запропонований порівняно простий метод розшарування, який дозволяє одержувати концентровані (до 50 г на літр) водні колоїдні розчини ОШCN, стабілізовані гідроксидом тетраетиламонію [1]. Частинки ОШCN характеризуються середньою товщиною 0,4 нм і поперечним розміром 30–50 нм.

Гетероструктури ОШ або кількшарового нітриду вуглецю з різними напівпровідниковими нанокристаллами (НК) привертають увагу через дуже сильну електронну взаємодію між компонентами і можливість формування гетеропереходів, які проявляють високу фотоактивність. Зазвичай такі гетероструктури одержують після синтезу ОШCN, відомостей же про вплив ОШCN на ріст напівпровідникових НК немає. Нещодавно ми повідомляли про сповільнення росту НК ZnO в результаті осадження оболонки SiO₂ [2]. Цей підхід ми розширили на гетероструктури НК ZnO/ОШCN і показали, що введення ОШCN в колоїд, де формуються НК ZnO, призводить до зупинки росту НК і формування НК ZnO із середнім розміром, що змінюється від 3,6 до 5,2 нм (таблиця). НК ZnO випромінюють дефектну фотолюмінесценцію (ФЛ) з максимумом в діапазоні від 2,32 до 2,22 еВ. Порівняння двох серій, одна з яких складається з НК ZnO@SiO₂, а інша з гетероструктур ZnO@ОШCN, свідчить, що взаємодія НК ZnO з ОШCN призводить до значного гасіння ФЛ, ефективність якого залежить від розміру ядер ZnO. Виміри методом роздільної у часі ФЛ показали, що зв'язок між НК ZnO і ОШCN призводить до різкого скорочення радіаційного часу життя НК ZnO в порівнянні з Zn@SiO₂ з однаковим розміром ядра ZnO (таблиця).

Таблиця. Середній розмір (d), ширина забороненої зони (E_g), максимум смуги ФЛ (E_{PL}) НК ZnO, вирощених при різному часі t в присутності ОШCN, час життя композитів ZnO/SiO₂ (τ_0) і ZnO/ОШCN (τ_1) а також константа швидкості (k_{et}) переносу електронів від ZnO до COCN в ZnO/ОШCN.

t , хв.	d , нм	E_g , еВ	E_{PL} , еВ	τ_0 , мкс	τ_1 , нс	$k_{et} \cdot 10^{-6}$, с ⁻¹
5	3,6	3,65	2,40	0,79	76	12,0
15	4,0	3,55	2,32	0,87	263	2,7
30	4,3	3,49	2,28	1,00	336	2,0
60	4,8	3,43	2,24	1,12	400	1,6
120	5,2	3,40	2,22	1,49	355	1,0

Висловлено припущення, що гасіння ФЛ відбувається внаслідок перенесення електрона від фотозбуджених НК ZnO до сусідніх листів ОШCN. Константа швидкості переносу електрона зменшується на порядок, коли розмір ядра ZnO перевищує 3,6 нм. Розрахунки показали, що це явище можна пояснити зниженням потенціалу зони провідності в більших НК ZnO, що призводить до зменшення ефективності перенесення електронів від них до ОШCN.

1. Ya.V. Panasiuk, A.E. Raevskaya, O.L. Stroyuk et al. *RSC Adv.*, 5: 46843 (2015).
2. A.E. Raevskaya, Ya.V. Panasiuk, O.L. Stroyuk et al., *RSC Adv.*, 4: 63393 (2014).

Вплив розміру зерна і структурного стану меж зерен на параметри надпластичності алюмінієвого сплаву Al–Zn–Mg–Cu–Zr

А.В. Пойда¹, В.П. Пойда², В.В. Брюховецький¹, Д.Є. Мила¹, А.В. Завдовсєв³

¹*Інститут електрофізики і радіаційних технологій НАН України, Харків, Україна*

²*Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, Харків, Україна*

³*Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України, Київ, Україна*
ntcefo@yahoo.com

Як відомо, надпластичність — це здатність полікристалічних дрібнозернистих матеріалів за певних умов проявляти високу пластичність. При цьому, чим меншим є розмір зерен в матеріалі, тим вищою є швидкість зерномежового проковзування і в цілому швидкість надпластичної деформації та більш високими стають видовження до зруйнування. Тому подрібнення зеренної структури є однією з основних ідей програми пошуків структурних умов надпластичності. В останній час виконано великий цикл робіт з дослідження надпластичності нано- та мікрокристалічних матеріалів, одержаних за методами інтенсивної пластичної деформації. Основним з них є метод рівноканального кутового пресування. Недоліком цього методу є те, що він поки що є малоприматним для промислового впровадження. Тому в цьому дослідженні субмікрокристалічну структуру в алюмінієвому сплаві Al–Zn–Mg–Cu–Zr було сформовано за методами термічного оброблення та вальцювання.

Мікроструктура вихідних зразків досліджуваного сплаву є бімодальною. Вона складається з ділянок, що містять велике число рекристалізованих дрібних і ультрадрібних зерен з $\langle d \rangle \approx 7$ мкм, а також містить певну кількість великих витягнутих зерен з $\langle d \rangle \approx 50$ мкм. Дослідження за методом дифракції зворотно розсіяних електронів дали можливість встановити, що питома частка малокутових меж зерен в сплаві становила 65,5%, а питома частка багатокутових меж зерен дорівнювала 35,5%. У результаті механічних випробувань встановлено, що оптимальні умови прояву ефекту надпластичності зразками сплаву є такі: температура $T = 520^\circ\text{C}$, напруження плину $\sigma = 5,5$ МПа. Максимальне відносне видовження зразків до зруйнування δ , надпластично продеформованих при $T = 520^\circ\text{C}$ і $\sigma = 5,5$ МПа при швидкості істинної деформації $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ склало 260%. Встановлено, що в ході надпластичної деформації в зразках розвивалося зерномежове проковзування, яке інтенсивно здійснювалося по межах як ультрадрібних, так і великих полігонізованих зерен.

З метою підвищення показників надпластичності цього сплаву була проведена його термомеханічна обробка, яка включала відпал зразків протягом 2-х годин при температурі 500°C та прокатку з залишковою деформацією $e = 1,3$. Це дало можливість створити в сплаві замість бімодальної структури однорідну субмікрокристалічну структуру. Встановлено, що після такої термообробки зеренна структура стала субмікрокристалічною, однак питома частка малокутових меж зерен в зразках сплаву зросла і склала 84,0%, а питома частка багатокутових меж зерен зменшилась до 16,0%. Відомо, що для досягнення кращих показників надпластичності зазвичай поряд зі створенням субмікрокристалічної структури намагаються досягти більш великої питомої частки багатокутових меж зерен, оскільки, згідно з класичними уявленнями, якраз по таких межах переважно здійснюється зерномежове проковзування. Зроблена нами термомеханічна обробка дала можливість створити субмікрокристалічну структуру, але питома доля багатокутових меж зерен зменшилась. Незважаючи на це, як показали механічні випробування, показники надпластичності сплаву зросли. Так, температура, оптимальна для деформування сплаву, знизилась до $T = 500^\circ\text{C}$, напруження плину знизилось до $\sigma = 4,5$ МПа, а видовження до зруйнування зросло майже вдвічі до 410%. Підвищення показників надпластичності сплаву в такому структурному стані, напевно, обумовлене особливостями здійснення інтенсивного зерномежового проковзування при субсолідусних температурах.

Роботу виконано за підтримки цільової комплексної програми НАН України (грант № 62/16-Н).

Синтез та властивості фторидпровідних наноструктурних твердих розчинів на основі BaCeF_5

Р.М. Пшеничний¹, Т.В. Павленко², Ю.В. Погоренко², А.О. Омельчук²

¹Сумський державний педагогічний університет імені А.С.Макаренка, Суми, Україна

²Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ, Україна
pshenychnyi@gmail.com

В останні роки велика зацікавленість виявляється до матеріалів з фторид-іонною провідністю. Вони можуть бути використані для розробки електродних та електролітних матеріалів хімічних джерел струму, сенсорів, паливних елементів, йоністорів тощо.

Вихідною сполукою для синтезу твердих розчинів обрано BaCeF_5 , що кристалізується у флюоритовому структурному типі; в ній заміщали йони Ce на Ba і Pb(II). Одержання твердих розчинів здійснювали методом сумісного осадження фторидів з відповідних нітратів у гарячому розчині амоній фториду. Одержані осади промивали, відфільтровували, висушували і прожарювали при 673 К. Так було одержано однофазні нестехіометричні фториди складу $\text{Ba}_{1+x}\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{5-x}$ ($x = 0,03, 0,05, 0,10$) і $\text{BaPb}_x\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{5-x}$ ($x = 0,03, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,30, 0,50$), що підтверджено методом рентгенофазового аналізу. Розміри областей когерентного розсіяння, розрахованих за формулою Шеррера, складають 15–20 нм.

Мостовим методом на частоті 70 кГц досліджено питому електропровідність синтезованих зразків в інтервалі температур 300–673 К. Температурні залежності провідності одержаних фаз в координатах $\lg\sigma-1/T$ є практично прямолінійними з незначним перегином в області температур 415–420 К (рис.).

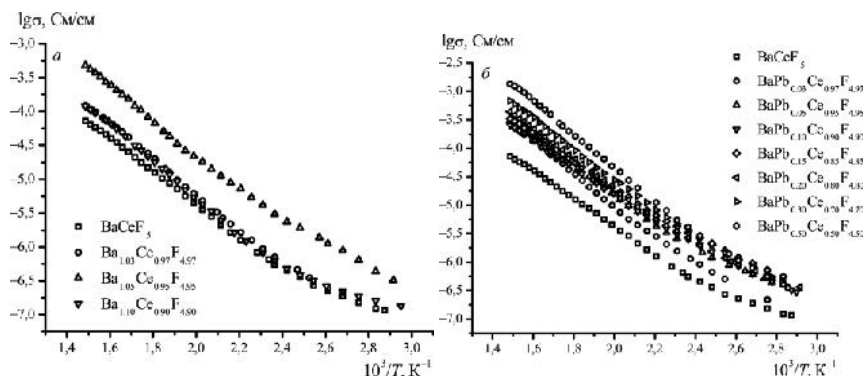


Рис. Температурні залежності питомої електропровідності синтезованих твердих розчинів: а) $\text{Ba}_{1+x}\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{5-x}$; б) $\text{BaPb}_x\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{5-x}$.

При гетеровалентному заміщенні Ce^{3+} на Ba^{2+} та Pb^{2+} утворюються аніондефіцитні тверді розчини, що характеризуються кращими значеннями фторид-іонної провідності, ніж вихідна сполука BaCeF_5 . З нестехіометричних фаз типу $\text{Ba}_{1+x}\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{5-x}$ кращі провідні властивості має зразок з надлишком йонів барію 5 мол.%, подальше заміщення призводить до погіршення провідних властивостей. Заміщення Ba^{2+} 3 та 10 мол.% лише незначною мірою покращує провідні властивості утворених фторидів при підвищених температурах (рис., а). У твердих розчинах типу $\text{BaPb}_x\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{5-x}$ введення замісника покращує рухливість фторид-іонів у всіх синтезованих зразках. У даному випадку спостерігається залежність: чим більше замісника введено в сполуку, тим кращі значення провідності має твердий розчин у високотемпературній області (рис., б).

Одержані значення питомої провідності для нестехіометричних фторидів, що утворюються на основі сполуки BaCeF_5 , дають підстави віднести їх до суперіонних провідників, що можуть бути використані в електрохімічних пристроях різного типу.

Низькочастотні особливості магнітної сприйнятливості наночастинок (La, Sr)MnO₃

Д.Г. Ковальчук¹, С.М. Рябченко¹, А.В. Боднарук¹,
В.М. Калита¹, О.І. Товстолиткін², А.Г. Білоус³

¹Інститут фізики НАН України, Київ, Україна

²Інститут магнетизму НАН та МОН України, Київ, Україна

³Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна
ryabch@iop.kiev.ua

Проведено дослідження частотно-амплітудних залежностей змінної (ac) магнітної сприйнятливості нанопорошку La_{1-x}Sr_xMnO₃ ($x = 0,225$; далі LSMO) в області низьких частот (10 Гц–10 кГц) при кімнатній температурі. Порошки було одержано золь-гель-методом. Наночастинки мають розміри від 30 до 65 нм з середнім значенням діаметру у 47 нм.

Намагнічування порошку LSMO при температурі дослідження в цілому подібне до намагнічування ансамблю суперпарамагнітних частинок, але має слабкий гістерезис з коерцитивною силою 12 Е та малою реманентною намагніченістю. Це означає, що в магнітостатичному полі магнітні моменти певної частки частинок блоковані їх полем магнітної анізотропії.

З вимірів динамічної сприйнятливості в діапазоні частот від 10 Гц до 10⁴ Гц виявлено, що дійсна (синфазна) компонента ac сприйнятливості χ' має лінійну залежність від логарифма частоти. Уявна (квадратурна) компонента ac сприйнятливості χ'' в дослідженому частотному діапазоні слабо залежить від частоти, залишаючись практично незмінною за величиною. Така поведінка динамічної магнітної сприйнятливості може бути наслідком розподілу частинок за розмірами з великим розкидом величини їх діаметру. Частинки більших розмірів мають вищу температуру блокування T_b їх магнітного моменту полем анізотропії. Величина T_b також залежить від швидкості (частоти) зміни зовнішнього магнітного поля — чим вища частота, тим вищою є температура блокування. Тому при зростанні частоти в досліджуваних зразках збільшується частка блокованих частинок LSMO, що призводить до спадання величини χ' .

Слабка частотна залежність $\chi''(f)$ вказує на те, що порошок наночастинок під дією змінного магнітного поля перемагнічується несуперпарамагнітно. Відмінність від суперпарамагнітного намагнічування прямо підтверджується дослідженням залежностей величин χ' та χ'' від амплітуди змінного магнітного поля. При суперпарамагнітному намагнічуванні частинок величини χ' та χ'' в малих полях мають не залежати від амплітуди змінного поля. В експерименті одержано, що у досліджуваних наночастинок обидві компоненти магнітної сприйнятливості лінійно залежать від амплітуди змінного магнітного поля, що є експериментальним підтвердженням неланжевенівського намагнічування дослідженого зразка нанопорошку LSMO.

Експериментальні залежності для компонент магнітної сприйнятливості були промодельовані шляхом використання релаксаційного рівняння для намагніченості. Виявилось, що наближення неслівської релаксації за умови суттєвого розкиду розмірів частинок якісно пояснює спостережувану лінійну залежність величини χ' від логарифму частоти. Для узгодженого моделювання величина поля анізотропії має бути порівнянною з величиною коерцитивної сили з даних магнітостатичних вимірювань. Таке співвідношення поля анізотропії і коерцитивної сили при температурі, близькій до T_b погано підходить до умов придатності механізму неслівської релаксації.

Таким чином, показано, що одержані залежності ac магнітної сприйнятливості нанопорошку La_{1-x}Sr_xMnO₃ ($x = 0,225$) вказують на неланжевенівський характер перемагнічування частинок змінним магнітним полем та на відхилення від механізму неслівської релаксації для магнітних моментів наночастинок.

Закономірності течії та структуроутворення в нанонаповнених сумішах поліпропілен/полівініловий спирт

**Н.М. Резанова¹, Ю.О. Будаш¹, В.Ю. Булах¹, А.В. Коршун¹,
Л.С. Дзюбенко², О.О. Сап'яненко², П.П. Горбик²**

¹Київський національний університет технологій та дизайну, Київ, Україна

²Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ, Україна
mfibers@ukr.net

Полімерні нанокомпозити — новітній тип функціональних матеріалів, які знаходять застосування в різних галузях техніки та побуту. Введення нанодобавок в суміші полімерів дозволяє регулювати властивості матеріалів за рахунок характеристик наповнювача і зміни процесів структуроутворення при переробці багатокомпонентних композицій.

Мета роботи — дослідження впливу способу введення нанодобавки срібло/кремнезем (Ag/SiO_2) на макро- та мікрореологічні властивості розплавів сумішей поліпропілен—пластифікований полівініловий спирт (ПП/ПВС).

Суміші ПП/ПВС/ Ag/SiO_2 складу 30/70/5 мас.% готували трьома способами: попереднім диспергуванням нанодобавки в розплаві ПП (1) або ПВС (2) з подальшим змішуванням гранул з полімером дисперсної фази чи матриці; в третьому — всі компоненти змішували одночасно. Реологічні властивості розплавів вивчали методом капілярної віскозиметрії; здатність до переробки — за величиною максимальної фільтрної витяжки. Мікроструктуру екструдатів сумішей оцінювали за цифровими мікрофотографіями поперечних зрізів, з яких визначали еквівалентний діаметр (d_e) та показник форми частинок компоненту дисперсної фази.

Відомо, що переважна локалізація наночастинок (НЧ) в об'ємі дисперсної фази, дисперсійного середовища чи у міжфазній області визначає властивості нанонаповнених композицій [1, 2]. Встановлено, що в'язкість розплавів (η) та мікроструктура екструдатів нанонаповнених сумішей ПП/ПВС залежать від способу змішування компонентів. У вихідній суміші поліпропілен грубо диспергований в матриці ПВС: $d_e \sim 50\%$ частинок складає 16–32 мкм. Введення Ag/SiO_2 в ПП зумовлює зниження d_e частинок у ≥ 4 рази, підвищення однорідності їх розподілу (d_e знаходиться в межах 4–12 мкм для 86%), збільшення показника форми. Зростання ступеню диспергування пов'язане з тим, що гідрофільні частинки Ag/SiO_2 , виштовхуються на межу поділу фаз та знижують величину поверхневого натягу. За попереднього змішування добавки з ПВС утворюється складна морфологія. Одночасне змішування всіх компонентів сприяє утворенню шарової структури. Це пов'язане з тим, що полярні НЧ концентруються в об'ємі розплаву ПВС та утворюють водневі зв'язки між функціональними групами макромолекул полімеру і кремнезему. Реологічні властивості розплавів сумішей визначаються двома основними чинниками: зміною процесів структуроутворення компоненту дисперсної фази та структуруванням розплаву. Утворення дисперсного типу структури ПП в матриці ПВС сприяє падінню в'язкості розплаву нанонаповненої суміші (у 1,9–2,1 рази) при введенні Ag/SiO_2 у розплав ПП. За другого і третього способів змішування компонентів має місце підвищення в'язкості, порівняно з η вихідних полімерів. Максимальну в'язкість має суміш, в якій Ag/SiO_2 попередньо змішувався з розплавом ПВС. Здатність до поздовжньої деформації трикомпонентних сумішей, в порівнянні з вихідною, зменшується, але вона є достатньою для переробки нанонаповнених розплавів на існуючому технологічному обладнанні.

1. J. D. Ebrahim and D. F. Basil, *Polymer*, **77**: 156 (2015).
2. H. Xiu, H. W. Bai, C. M. Huang, and C. L. Xu, *eXPRESS Polymer Letters*, **7**, No. 3: 261 (2013).

Modification of tin(IV) oxide and research of their properties

M. Samsonenko¹, S. Khalameida¹, V. Sydorchuk¹, V. Starchevskyy²

¹*Institute for Sorption and Problems of Endoecology, N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

²*Institute of Chemistry and Chemical Technology, L'viv Polytechnic National University, L'viv, Ukraine*

mashuna_08@mail.ru

Nowadays, much attention has been focused on the modification of metal oxide. One of the most important oxides is tin(IV) oxide. It has high chemical stability and excellent physical-chemical properties and found practical application as adsorbents, catalysts, photocatalysts, gas sensors, solar battery, and so on [1–5]. In order to improve the catalytic and adsorption properties of tin(IV) oxide, to obtain materials with the required properties, using the introduction of defects in their structure. This can be carried out by doping with metal ions.

We used three different samples: crystalline low-dispersed (specific surface area $S = 6 \text{ m}^2/\text{g}$) non-porous powder SnO_2 ; high dispersed (specific surface area $S = 177 \text{ m}^2/\text{g}$) micro-mesoporous gel $\text{SnO}(\text{OH})_2$ homogeneously precipitated using urea and high dispersed (specific surface area $S = 108 \text{ m}^2/\text{g}$) high porous gel $\text{SnO}(\text{OH})_2$ heterogeneously precipitated using ammonia, as precursors for catalysts preparation. It was subjected to doping by sonochemical treatment with ions Ag^+ , Zn^{2+} , Ce^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Nb^{5+} and Mo^{6+} with next thermal treatments at 300°C . Physical-chemical properties of all samples were studied using the following techniques: X-ray analysis, differential thermal analysis, nitrogen adsorption–desorption, UV–Vis spectroscopy. All samples were tested as photocatalysts in degradation rhodamine B (RhB) process in aqueous medium under visible irradiation.

The initial low-dispersed powder possesses improved crystal structure. The sonodoping of powder results in some disordering of crystal structure. Unlike powder, the doped $\text{SnO}(\text{OH})_2$ gels are low crystalline. XRD does not detect the separate phase of metal-oxide species. Adsorption measurements indicate that dispersity (specific surface area S) of doping powders does not change. At the same time, the S value of doped gels $\text{SnO}(\text{OH})_2$ decreases and pore size slightly increases.

UV–Vis spectra show that the bathochromic effect of absorption edge is observed for doped samples of powder and gels. This is due to the narrowing of band gap. So, for sample of homogeneous precipitated gel $\text{SnO}(\text{OH})_2$ doped with Ag^+ , band gap E_g decreases from 4.08 eV to 3.05 eV in comparison with the initial sample.

Since the introduction of dopants leads to the creation of new levels of energy band gap, then the absorption of visible light and the photocatalytic activity of doped samples are increased by 2–3 times compared with non-doped samples. The samples doped with Ag^+ show the highest photocatalytic activity. The rate constant of RhB degradation is increasing nearly 200 times compared with undoped sample. As for the mechanism of photocatalytic transformation of RhB, the doping of powder and gels using sonochemical treatment accelerates deethylation–degradation, but does not change the mechanism of degradation in general.

1. A. Nilchi and T. Shariati Dehaghan, *Desalination*, **321**: 67 (2013).
2. D. Solris-Casados, E. Viguera-Santiago, S. Hernandez-Lopez, and M. A. Camacho-Lopez, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, No. 3: 1249 (2009).
3. T.A. Miller, S. D. Bakrania, C. Perez, and M. S. Wooldridge, *Functional Nanomaterials*, **30**: 453 (2006).
4. Z. Min and W. Bao, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **19**: 404 (2009).
5. A.M. Al-Hamdi, M. Sillanpaa, and J. Dutta, *J. Mater. Sci.*, **49**: 5151 (2014).

Эволюция структуры нанопорошков системы ZrO_2 –3 мол.% Y_2O_3 под воздействием высокого давления и температуры

**С.А. Синякина¹, О.А. Горбань¹, И.А. Даниленко¹, Ю.О. Кулик²,
Г.К. Волкова¹, В.А. Глазунова¹, С.В. Горбань¹, Т.Е. Константинова¹**

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, Киев, Украина

²Львовский национальный университет им. Ивана Франка, Львов, Украина

susanna2912@mail.ru

Оксидные нанопорошки в последние годы вызывают большой интерес для практических применений поскольку демонстрируют широкий спектр разнообразных свойств. Однако получение таких нанопорошков с заданными свойствами является большой проблемой, так как результат в значительной степени зависит от методов и режимов синтеза и требует понимания всех процессов, происходящих на пути получения нанопорошков.

В данной работе для синтеза нанопорошков диоксида циркония, стабилизированного иттрием, использована технология, разработанная в ДонФТИ им. А.А. Галкина НАН Украины, использующая метод совместного осаждения и ряд физических воздействий, в частности ультразвук, СВЧ и импульсные магнитные поля. Кроме того, продукты синтеза подвергались обработке высоким гидростатическим давлением и термической обработке. Исследование эволюции структуры и состояния поверхности наночастиц гидроксида циркония проведено для системы ZrO_2 –3 мол.% Y_2O_3 –ОН_n ($n = 1–3$) под действием ВГД в диапазоне 100–1000 МПа и температуры в интервале 400–1000°C. На основе комплексного анализа данных ИК спектроскопии, ДСК, методов БЭТ, ТЭМ и МУРР установлено, что уже на ранних стадиях их синтеза в аморфном гидроксиде циркония системы проходит процесс самоорганизации и формируется довольно сложная структура. На основании анализа полученных данных была предложена модель структуры аморфного гидроксида циркония как системы взаимосвязанных монодисперсных частиц с развитой гидратной оболочкой, имеющей значительную долю межслоевой воды и порового пространства [1].

Анализ данных МУРР показал, что для исследуемых систем наночастиц характерны два масштабных уровня пространственного строения: масштабный уровень до 5–6 нм и выше 5–6 нм, оценены фрактальные размерности этих уровней, которые соответствуют значению 2,54 и 1,84 соответственно.

Обнаружено, что высокое гидростатическое давление в диапазоне 100–1000 МПа приводит к разрушению гидроксида циркония, хотя обычно нанопорошки под давлением уплотняются. Это связано с тем, что исследуемый гидроксид циркония состоит из двух компонентов — твердотельной аморфной части и водной компоненты. Методом ИК спектроскопии обнаружен немонотонный отклик водной компоненты с минимумом при 600 МПа, что обусловлено фазовыми превращениями воды в соответствии с P – T -диаграммой состояния [2].

Показано, что поведение ансамбля оксидных кристаллических наночастиц под действием давления определяется, главным образом, двумя факторами: величиной давления и размером частиц, при этом размер частиц зависит от температуры отжига нанопорошков. Полученные зависимости влияния давления и температуры позволяют выявить параметры, на основании которых можно управлять процессом консолидации наночастиц [3].

Таким образом, можно утверждать, что структурные характеристики гидроксидных наночастиц и, в особенности, состояние и гидратной оболочки предопределяют свойства синтезируемых на их основе оксидных нанопорошков.

1. O.A. Gorban, S.A. Synyakina, Yu.O. Kulik, T.A. Ryumshina, S.V. Gorban, I.A. Danilenko, T.E. Konstantinova, *Functional Materials*, **17**: 438 (2010).
2. С.А. Синякина, О.А. Горбань, Т.Е. Константинова, *ФТВД*, **24**, № 1: 84 (2014).
3. O.A. Gorban, S. Synyakina, G.K. Volkova, Yu.O. Kulik, T.E. Konstantinova, *High Pressure Research*, **32**, No. 1: 72 (2012).

The Ground State Structure of Electrons' Ensemble on One-Dimensional Disordered Lattice

L.A. Pastur, V.V. Slavin, A.A. Krivchikov

B.I. Verkin Institute for Low-Temperature Physics and Engineering, N.A.S. of Ukraine, Kharkiv, Ukraine
slavin@ilt.kharkov.ua

One-dimensional system of repulsing particles on host lattice can be described by extended Hubbard model. In the classical limit and translation invariant host lattice, this system is Generalized Wigner Crystal, whose ground state structure is determined by Hubbard formula [1]: $x_k = a_0[k/c + \varphi]$. Here, [...] denotes the integral part, x_k is the position of k -th electron, c is the electrons' concentration, φ is an arbitrary constant—initial phase, and a_0 is the distance between the host-lattice sites. In the low-density limit $c \ll 1$, one can expand the Hamiltonian with respect to the small electrons shifts s_k relative to their ground state positions x_k . In the disordered case, s_k are discrete random variables. It is convenient to rewrite shifts as $s_k = \sigma_k \lambda_k^{\sigma_k}$, where $\sigma_k = \pm 1$ are the standard Ising spins and $\lambda_k^{\sigma_k}$ are random numbers. In this case, the Hamiltonian can be written as follows [2]:

$$H = -\sum_k J_{k,k+1} \sigma_k \sigma_{k+1} - \sum_k h_k \sigma_k.$$

The random exchange constants $J_{k,k+1}$ have 'ferromagnetic' sign and the random external field h_k has zero mean. We studied the ground state of this Hamiltonian numerically using 'crosslink' method [2]. It is shown that even a weak disorder of the host lattice breaks Generalized Wigner Crystal order, replacing it by the sequence of blocks (nanodomains) of random lengths. The mean nanodomains length as a function of the host-lattice disorder parameter $0 \leq A \leq 1$ is found. It is shown that the nanodomain structure can be detected by a weak random field, whose form is similar to that of the ground state but has fluctuating domain walls positions. This is because the generalized magnetization corresponding to the field has a sufficiently sharp peak as a function of the amplitude of fluctuations for small amplitudes.

The nature of the nanodomains can be explained by using the Hubbard formula. Indeed, in the case of the translation invariant host lattice, the phase φ is an arbitrary constant, just fixing the origin of the host lattice. In the disordered case, each nanodomain has its own phase, i.e., φ is a step function with random steps and the mean domain length is just the mean length of steps. The above results are then confirmed by studying the weak perturbations of the Hamiltonian of the model by random external fields, which 'probes' the domain structure of the ground state via random fluctuations of the domain walls. It is shown that the generalized magnetization per particle corresponding to the field is maximal if the amplitude of fluctuations is small and decays sufficiently fast with the growth of the amplitude, i.e., that the magnetization is rather sensitive to the proximity of the form of the field to that of the ground state.

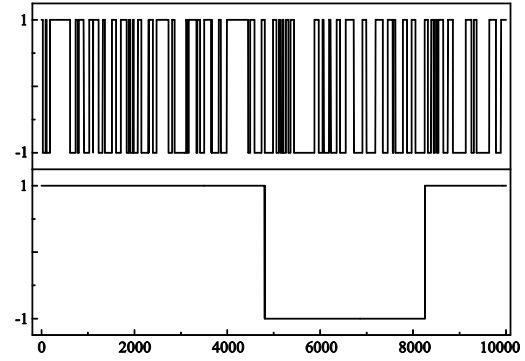


Fig. The orientation of spins in the ground state of the systems with 10^4 spins and two values of the disorder parameter A . The top corresponds to $A = 0.4$, the bottom to $A = 0.2$.

1. J. Hubbard, *Phys. Rev. B*, **17**: 494 (1978).
2. L.A. Pastur, V.V. Slavin, and A.A. Krivchikov, *Int. J. Mod. Phys. C*, **25**: 1450028 (2014).

Коливні спектри оксиду графену: визначення відносної кількості кисневмісних груп

С.Г. Степаньян, О.Ю. Іванов, В.О. Карачевцев

*Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України, Харків, Україна
stepanian@ilt.kharkov.ua*

Проведено дослідження впливу відносної кількості кисневмісних груп на ІЧ-спектри оксиду графену за допомогою ІЧ-Фур'є-спектроскопії та квантово-хімічного моделювання. Метою дослідження було визначення можливості використання ІЧ-спектроскопії для визначення кількісного складу кисневмісних груп різного типу в оксиді графену. Розрахунки коливних спектрів проведено з використанням методу DFT/B3LYP з базисним набором 6-31⁺⁺G(d, p) для фрагмента поверхні графену, що включає 96 атомів вуглецю (рис.), а також від 1 до 8 кисневмісних груп різних типів. В якості таких груп були використані поверхневі епоксі- (–O–) і гідроксі- (–OH) групи, а також периферійні карбоксі- (COOH) і карбоксо- (–CHO) групи. Експериментальні ІЧ-Фур'є-спектри були одержані для зразків оксиду графену в діапазоні температур від 5 до 300 К.

Розрахунки коливних спектрів проводилися для незаміщеного графену, для графену з доданими групами тільки одного типу, а також для моделей з доданими групами різних типів і в різній пропорції. На рис. показано розрахований ІЧ-спектр моделі оксиду графену, яка включає по 4 карбоксі-, оксі- і епоксі-групи. Коливні смуги представлено функціями Лоренца з напівшириною у 20 см^{–1}. Порівняння коливних спектрів різних модельних структур дозволило визначити смуги в ІЧ-спектрі оксиду графену які відповідають коливанням конкретних кисневмісних груп, а також відносні інтенсивності цих смуг. Інформацію про характеристичні смуги поглинання кисневмісних груп та їх відносні інтенсивності було використано для визначення складу оксиду графену в експериментальних зразках. Встановлено, що метод B3LYP/6-31⁺⁺G(d, p) здатний з високою точністю відтворювати експериментальні ІЧ-спектри оксиду графену.

Також досліджено відносні стабільності та коливні спектри декількох ізомерів оксиду графену, які мають однакову кількість груп, але відрізняються місцями їх розташування.

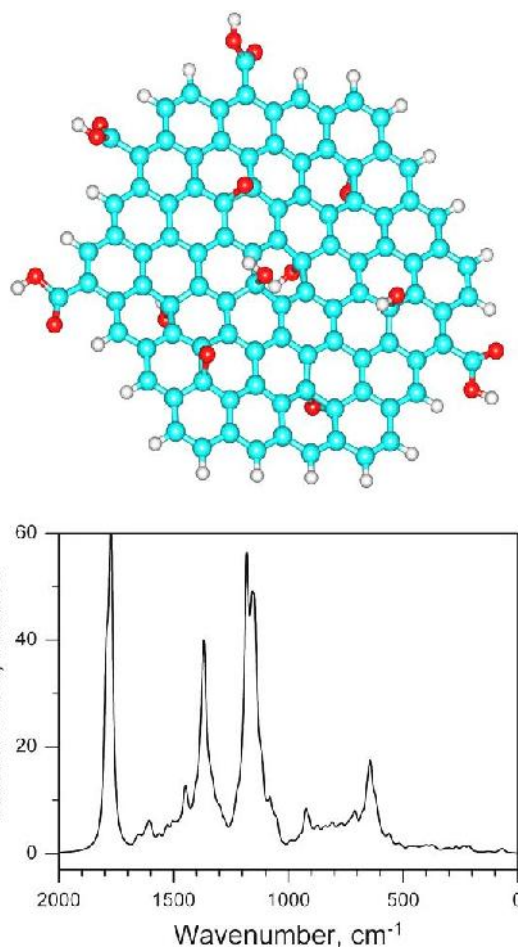


Рис. Структура поверхні графену з кисневмісними групами різних типів та її розрахований ІЧ-спектр (B3LYP/6-31⁺⁺G(d, p)).

Особенности кристаллизации оксалата кальция моногидрата в присутствии *L*-аспарагиновой кислоты

Ю.В. Таранец, О.Н. Безкровная, И.М. Притула

Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, Украина
j.v.taranets@gmail.com

В мире постоянно возрастает число заболеваний, связанных с патогенным минералообразованием в организме человека, поэтому изучение кристаллизации в биологических средах из прототипов физиологических жидкостей является актуальным направлением в области кристаллизации из растворов. Оксалат кальция, в частности, кальций оксалат моногидрат ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, СОМ), является основным компонентом почечных камней [1]. На процесс зарождения кристаллов СОМ и их дальнейший рост большое значение оказывают аминокислоты. Одни аминокислоты — глутаминовая кислота, лизин, аргинин и глицин обладают сильным ингибирующим действием, другие же, наоборот, обладают значительным промотирующим действием (пролин, валин, серин и метионин). *L*-аспарагиновая (*L*-asp) кислота относится к молекулам, способным ингибировать образование почечных камней, однако эти данные противоречивы по мнению разных авторов [2, 3].

Целью исследования было изучение влияния концентрации и соотношения ионов кальция и оксалата, а также добавление аминокислоты *L*-asp на морфологию и размер получаемых кристаллов СОМ. Кристаллы СОМ получали из растворов хлорида кальция и оксалата калия при молярном соотношении $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1:1$ ($[\text{Ca}^{2+}] = 4$ ммоль/л, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 4$ ммоль/л), и 20:1 ($[\text{Ca}^{2+}] = 4$ ммоль/л, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,2$ ммоль/л); при этом соотношение 20:1 близко к физиологическим условиям [4]. Процесс кристаллизации СОМ изучали в водных растворах как без добавок аминокислоты, так и в присутствии 0,002–0,02 моль/л *L*-asp. Кристаллизацию проводили в ацетатном буферном растворе (рН = 5,8) при 37°C и ионной силе раствора 0,15М (соответствует ионной силе биологической системы). Структуру и состав полученных осадков анализировали методом рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Морфологию кристаллов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Было обнаружено, что добавление *L*-asp (0,002–0,02 моль/л) в раствор $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 20:1$ приводит к изменению размеров кристаллов СОМ, что особенно характерно для концентраций *L*-asp выше 0,004 моль/л. При концентрациях добавки 0,002 моль/л изменение размера кристаллов не происходило, а наблюдалось лишь появление дефектов на медленно растущей грани кристалла {100}. При увеличении концентрации *L*-asp до 0,008–0,02 моль/л происходит значительное уменьшение размера кристаллов СОМ, что объясняется адсорбцией *L*-asp на грани кристалла. Аминокислота, адсорбируясь на грани кристалла, может препятствовать её росту; при увеличении концентрации *L*-asp происходит блокировка большего количества активных центров, что и способствует дальнейшему замедлению роста кристалла. Этот факт подтверждает то, что при увеличении концентрации *L*-asp снижается вероятность образования дендритов и увеличивается возможность образования одиночных кристаллов СОМ. При $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1:1$ и увеличении концентрации оксалат-ионов до 4 ммоль/л (концентрация Ca^{2+} при этом не изменяется) добавление *L*-asp также приводит к уменьшению кристаллов СОМ. Однако ингибирование происходит намного хуже, что, вероятно, обусловлено высоким пересыщением раствора.

1. J. He, R. Lin, H. Long, Y. Liang, and Y. Chen, *J. of Colloid and Interf. Science*, **454**: 144 (2015).
2. D.E. Fleming, W. Bronswijk, and R.L. Ryall, *J. Clin. Sci.*, **101**: 159 (2001).
3. О.А. Голованова, Ю.О. Пунин, А.С. Высоцкий, В.Р. Ханнанов, *Химия в интересах устойчивого развития*, **19**: 501 (2011).
4. Y. Ogawa, T. Miyazato, and T. Hatano, *World J. Surg.*, **24**: 1154 (2000).

Нелінійні повністю діелектричні метаматеріали, що підтримують заперту моду

В.Р. Туз

Радіоастрономічний інститут НАН України, Харків, Україна
tvr@rian.kharkov.ua

Серед великої кількості відомих конфігурацій метаматеріалів ми виділяємо певний клас планарних резонансних структур, які дозволяють одержати найсильніший резонансний відгук у зв'язку зі збудження так званих запертих мод [1]. Заперті моди з'являються в метаматеріалі за умови, що його субхвильові частинки мають певну структурну асиметрію. Ступінь цієї асиметрії визначає силу електромагнітної взаємодії між падаючим полем і поверхневими струмами, індукованими цим полем на металевих частинках. У діапазоні НВЧ, частинки зазвичай структуровані у вигляді асиметрично розрізаних кілець, квадратів або їх комплементарних форм. Ці елементи розташовуються періодично на тонку діелектричну підкладку. У такій структурі, коливання струму з високою добротністю та з найменшими сукупними втратами на випромінювання з'являються у тому випадку, коли всі струми у металевих елементах періодичної комірки осцилюють у протифазі.

На жаль, пряме масштабування конструкції планарних метаматеріалів, що складаються з металевих елементів, до інфрачервоного та видимого діапазону наштовхується на серйозні труднощі. Перш за все, існує технологічна проблема з виготовлення частинок метаматеріалу зі складною геометричною формою в нанометровому масштабі. Іншою серйозною проблемою є омичні втрати і, як наслідок, значне затухання енергії в металевих компонентах частинок, які неминує з'являються в інфрачервоному та видимому діапазонах. Перспективним шляхом для подолання зазначених проблем є заміна металевих елементів на діелектричні включення з низьким рівнем втрат, що дає нову парадигму в проектуванні *резонансних повністю діелектричних метаматеріалів*, придатних для застосування в інфрачервоній та видимій частинах спектру [2].

Ми демонструємо, що правильне розташування діелектричних включень, що мають певну структурну асиметрію та які виконані з матеріалу з високим показником заломлення та низькими втратами дозволяє досягти збудження високодобротного резонансного режиму запертої моди у повністю діелектричних метаматеріалах в інфрачервоному та видимому діапазонах. У цих метаматеріалах заперта мода виникає за рахунок збудження протифазних струмів зміщення, що призводить до концентрації поля у системі, яке може викликати прояв низки оптичних явищ, таких як люмінесценція, нелінійне розсіювання та лазерна генерація. Серед кращих кандидатів для виготовлення повністю діелектричних метаматеріалів можуть бути розглянуті деякі напівпровідники, такі, наприклад, як кремній, германій, телур у зв'язку з їх високими показниками заломлення і низьким значенням поглинання в оптичному діапазоні. Очікується, що такі властивості повністю діелектричних штучних двовимірних структур дозволять нам одержати конструкції метаматеріалів з малими втратами, які можуть забезпечити більш ефективний відгук оптичних середовищ, що демонструють нелінійні характеристики.

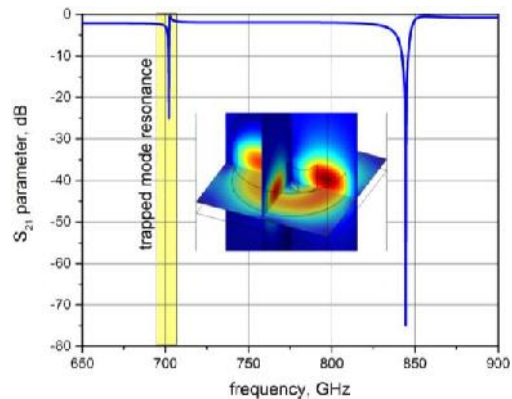


Рис. Локалізація електромагнітного поля у елементарній комірці та оптичний відгук повністю діелектричного метаматеріалу.

1. V. Dmitriev, S. Prosvirnin, V. Tuz, and M. Kawakatsu, *Adv. Electromagn.*, **1**, No. 2: 89 (2012).
2. V. Khardikov, P. Mladyonov, S. Prosvirnin, and V. Tuz, *Contemporary Optoelectronics* (Eds. O. Shulika and I. Sukhoivanov) (Dordrecht: Springer: 2016), vol. **199**.

Термодинамика одномерного атомарного адсорбата, локализованного в канавках углеродных нанобандлов

К.А. Чишко, Е.С. Соколова

Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины, Харьков, Украина
chishko@ilt.kharkov.ua

Модель одномерного неидеального газа во внешнем поперечном силовом поле [1] применена для интерпретации экспериментально наблюдаемых термодинамических свойств ксенона, осаждённого в канавки на поверхности углеродных нанобандлов [2, 3]. Неидеально-газовая модель с парным взаимодействием не вполне адекватна для описания плотных адсорбатов при низких температурах (где многослойная адсорбция успешно описывается в рамках концепции решётчатого газа [4]), однако она позволяет легко учесть процессы обмена частицами между $1D$ -адсорбатом и $3D$ -атмосферой, которые становятся существенным фактором при промежуточных (для ксенона — порядка 35 К) и особенно высоких (порядка 100 К) температурах. В настоящей работе мы рассматриваем реальный $1D$ -газ с учётом только парного взаимодействия Леннарда-Джонса, однако при наличии точных условий равновесия по числу частиц между одномерным адсорбатом и трёхмерной атмосферой измерительной ячейки. При этом низкотемпературная ветвь теплоёмкости подгоняется в модели упругой цепочки таким образом, чтобы получить наилучшее согласие теории и эксперимента в как можно более широкой области, начиная от нуля температур. Газовое приближение включается от температур, при которых фононная теплоёмкость практически выходит на закон равнораспределения. Таким образом, можно ожидать, что адекватная интерпретация реальных температурных зависимостей теплоёмкости низкоразмерных атомарных адсорбатов может быть достигнута путём разумного сочетания подходов, основанных как на фононном, так и на газовом приближении. Основные параметры газового приближения (такие, как энергия десорбции), найденные из подгонки теории [1] и эксперимента для теплоёмкости ксенона [2, 3], хорошо коррелируют с известными литературными данными. Модель для адекватного описания термодинамики адсорбата на бандлах должна опираться на возможно более точные представления о характере и энергетических параметрах позиций для адсорбции в конкретном образце, на котором производится эксперимент. Такого рода анализ предполагает наличие информации как о потенциалах взаимодействия молекул адсорбата с бандлами, так и о возможной структуре и свойствах адсорбата в таких потенциальных полях. На сегодняшний день в литературе известны результаты расчётов потенциалов взаимодействия адсорбированных атомов с нанобандлами и оценки энергии связанного состояния атома на бандле, однако работы в этом направлении должны быть продолжены. Из проведённого анализа видно, что актуальным является построение теории, которая могла бы в рамках единого подхода описать термодинамику адсорбата как при низких (модель цепочки), так и при высоких (модель неидеального $1D$ -газа) в условиях, когда имеется несколько каналов для адсорбции (таких как трёхцепочечная структура, $2D$ -подсистема на поверхности бандла, междугрубочные и внутругрубочные позиции, дефекты на бандлах и др.) с разными энергиями связи.

1. К.А. Чишко, Е.С. Соколова, *ФНТ*, **42**, № 2: 116 (2016).
2. M.I. Bagatskii, V.G. Manzhelii, V.V. Sumarokov, and M.S. Barabashko, *ФНТ*, **39**, No. 7: 801 (2013).
3. М.И. Багацкий, М.С. Барабашко, *Письма в ЖЭТФ*, **99**: 532 (2014).
4. T.N. Antsygina, I.I. Poltavsky, and K.A. Chishko, *Phys. Rev. B*, **74**: 205429 (2006).

Секція 2

Розмірні ефекти та самоорганізація наноструктур

C2-1

Топологічні фазові переходи в стани з низькою і високою щільністю 2D-вихрових пар, індуковані магнітним полем в безщілинній квантовій спіновій рідині зі структурним безладом

Ф.М. Буханько

Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України, Київ, Україна
afbuhanko@mail.ru

В системі $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$ встановлено безперервний перехід від 3D-феромагнітного основного стану спінів марганцю в початковому зразку з $y = 0$ до зигзагоподібного АФМ впорядкування спінів СЕ-типу в ab площинах для $y = 0,5$, яке співіснує в зразках з $y = 0,5, 0,6$ і $0,7$ при температурах нижче $T_N \cong 48,5$ К з неупорядкованою фазою типу квантової фази Гриффітса. При подальшому зростанні концентрації гадолінію відбувається плавлення зигзагоподібної АФМ структури СЕ-типу, що призводить до появи в $\text{Gd}_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$ в області температур близькій до абсолютного нуля незвичайної фази з характерними ознаками безщілинної Z2-квантової спінової рідини в нульовому зовнішньому магнітному полі. Стрибкоподібні зміни ізо-терм намагнічування, виміряних при 4,2 К в інтервалі полів ± 75 кЕ, пояснені квантовими фазовими переходами Z2-спінової рідини в фазу з топологічним порядком в слабких магнітних полях і поляризовану фазу в сильних полях. Істотна різниця критичних полів і величини стрибків намагніченості в ізотермах свідчить про існування гістерезисних явищ в процесах намагнічування–розмагнічування квантової спінової рідини, викликаних різницею процесів локалізації–делокалізації 2D-вихрових пар, індукованих магнітним полем в квантовій спіновій рідині зі структурним безладом.

Excitons in nanosystems consisting of semiconductor quantum dots

S.I. Pokutnyi, P.P. Gorbyk, S.M. Machno, S.L. Prokopenko

O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine
pokutnyi_servey@inbox.ru

Optical and electrooptical properties of those quasi zero-dimensional nanostructures are largely determined by the energy spectrum of a spatially bounded exciton (electron–hole pair) [1–3]. The energy spectrum of charge carriers in the quantum dot (QD), since the size a of the Bohr order radius of the electron a_e or hole a_h and less, is fully discrete [1–3]; therefore, those QDs are called ‘superatoms’ [3]. In these conditions, the effect of a spherical surface of interface (QD—dielectric matrix) can cause the size quantization of the energy spectrum of the electron and hole in the QD, which is associated with a purely spatial limitation of the field quantization, and polarization interaction of charge carriers with the surface of the QD [1–3].

Recently [2], a novel modified method of the effective mass approximation was suggested to describe the exciton energy spectrum in semiconductor QDs with radii $a \approx a_{ex}^0$ (a_{ex}^0 —the exciton Bohr radius in the semiconductor material of the bulk volume of QDs). It was shown that in the framework of the QD model, in which QD was simulated by limitlessly deep potential well, the effective mass approximation is liable in description of exciton with QD with radii a comparable with the Bohr radius of exciton a_{ex}^0 , considering that an adduced effective mass of exciton $\mu = \mu(a)$ is a function of radius a of QD.

The optical properties of the samples containing of QDs of zinc selenide placed in air was reported earlier [4]. The average radii $\bar{a}$ of such QDs were not exceeding 21 nm. At low concentrations of QDs, when the optical properties of samples are mainly determined by the optical properties of the single QD in the air, the decrease of the band gap ($E_g \approx (2.61\text{--}2.68)$ eV) was detected in comparison with the band gap for bulk single crystal of zinc selenide ($E_g^0 = 2.7$ eV). The mechanism of such of decreasing in the band gap of zinc selenide QDs is not clear yet.

This research is dedicated to development of the theory of exciton states in the quantum dot of the semiconductor in conditions where polarizing interaction of the electron and a hole with the spherical surface of interface (quantum dot–dielectric matrix) have a predominant character [1–3].

The dependence of the energy of a base state of an exciton from the radius of QD was obtained using a modified method of the effective mass. It was shown that with an increase in radius and starting from certain critical radius of the QD ($a \geq a_c$) the exciton appears in the volume [3]. It was found that the energy of a base state approaches to the value of the volumetric exciton asymptotically with an increase of radius a of the QD.

Appearance of the zone of exciton modes under bottom of the conductive band in the band gap of the QD of zinc selenide was demonstrated. It was established that the narrowing of the band gap in this nanosystem is conditioned by transition of non-equilibrium electron from quantum-size level into valence zone of the QD to the level of the exciton mode.

Therefore, in this paper, we showed that a decrease in the band gap within such nanosystem detected under the experimental conditions [4], was stipulated by transition of an electrons from the quantum-level located in the valence band of the QD on the level of the exciton state zone. The energy of the base state of the excitons, which are moving in volume of QDs of zinc selenide, as a function of radius a of the QD was obtained utilizing the variational method in a context of the modified effective mass approximation [1–3]. It was found that in the band gap of QDs of zinc selenide appears a zone of exciton states which is located at the bottom of the conduction band.

1. S.I. Pokutnyi, *J. Nanophotonics*, **10**, No. 3: 033506-1 (2016).
2. S.I. Pokutnyi, *Semiconductors*, **41**, No. 11: 1323 (2007).
3. S.I. Pokutnyi, *Semiconductors*, **46**, No. 2: 165 (2012).
4. S.I. Pokutnyi, P.P. Gorbyk, S.M. Machno, and S.L. Prokopenko, *CPTS*, **7**, No. 3: 404 (2016).

Секція 3

**Метали, сплави, кераміка
та композиційні матеріали
в наноструктурному стані**

Синтез і властивості нанокристалічних порошків складу 90 ваг.% ZrO_2 ($3Y_2O_3$, $2CeO_2$)–10 ваг.% Al_2O_3 , легованих $CoAl_2O_4$

М.С. Глабай, В.П. Редько, В.В. Цукренко, О.К. Рубан, О.В. Дуднік

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, Україна
tyshmarina@ukr.net*

Мікроструктура і властивості композитів при створенні трансформаційно-зміцнених матеріалів на основі ZrO_2 значною мірою визначаються характеристиками вихідних порошків, які в свою чергу, залежать від методу їх одержання. Активність вихідних нанокристалічних порошків можна варіювати в широких межах завдяки введенню мікродомішок та механічному впливу. Оксид кобальту, який присутній у складі композитів системи ZrO_2 (Y_2O_3 , CeO_2)– Al_2O_3 – CoO , сприяє утворенню в процесі термічної обробки алюмінату кобальту $CoAl_2O_4$ за твердофазною реакцією, що, у відповідності до ефекту Хедвала, підвищує активність одержаних порошків.

Гідротермальний синтез у лужному середовищі — ефективний метод одержання нанокристалічних порошків системи ZrO_2 – Y_2O_3 – CeO_2 – Al_2O_3 . Умови гідротермального синтезу порошків у вказаній системі не відповідають умовам одержання нанокристалічного порошку $CoAl_2O_4$. У цьому випадку для отримання вихідних нанокристалічних порошків ефективно застосувати комбінований метод гідротермального синтезу/механічного змішування. Для зменшення можливих шляхів розвитку термодинамічно нерівноважної системи при термічному обробленні ефективно використовувати готовий нанокристалічний порошок α - Al_2O_3 .

Мета роботи: одержати комбінованим методом нанокристалічні порошки складу 90 ваг.% ZrO_2 ($3Y_2O_3$, $2CeO_2$)–10 ваг.% Al_2O_3 , леговані $CoAl_2O_4$. Склад твердого розчину на основі ZrO_2 (моль.%): 95% ZrO_2 –3% Y_2O_3 –2% CeO_2 ; вміст $CoAl_2O_4$ становить 5 та 30 ваг.%.

Гідротермальним синтезом у лужному середовищі одержано нанокристалічний порошок твердого розчину на основі ZrO_2 . Вказаний порошок змішано з порошком α - Al_2O_3 та сумішшю, необхідною для синтезу $CoAl_2O_4$. Одержані порошки складу 1 (з 5 ваг.% $CoAl_2O_4$) та складу 2 (з 30 ваг.% $CoAl_2O_4$) термічно оброблені в інтервалі температур 400–1300°C. Методи дослідження: диференціально-термічний аналіз, рентгенофазовий аналіз, електронна мікроскопія, метод БЕТ.

Визначено, що ендотермічні ефекти при 100°C на дериватограмах одержаних порошків пов'язані з видаленням адсорбованої вологи. Присутність екзотермічних ефектів при температурах 180°C та 310°C на обох дериватограмах — з кристалізацію аморфної фази ZrO_2 , що залишилась після гідротермального синтезу пов'язані з кристалізацією залишкової аморфної фази ZrO_2 .

В процесі синтезу нанокристалічного порошку твердого розчину на основі ZrO_2 одержано суміш низькотемпературного метастабільного кубічного твердого розчину на основі ZrO_2 (F- ZrO_2) та низькотемпературного тетрагонального твердого розчину ZrO_2 (T- ZrO_2). Питома поверхня становить 82 м²/г. Одержаний порошок вміщує м'які агломерати (округлої форми) розміром до 5 мкм, що складаються з агломератів первинних частинок розміром до 10 нм. Після змішування порошку з оксидом алюмінію фазовий склад твердого розчину на основі ZrO_2 не змінився, питома поверхня збільшилася до 90 м²/г. Ведення до одержаного порошку суміші для синтезу $CoAl_2O_4$ практично не впливала на питому поверхню суміші.

Фазовий склад вихідних сумішей 1 та 2: F- ZrO_2 , T- ZrO_2 , α - Al_2O_3 , Co_3O_4 . В процесі термічного оброблення в обох сумішах проходить фазове перетворення F- ZrO_2 → T- ZrO_2 та утворюється $CoAl_2O_4$. Морфологія порошків змінюється топологічно безперервно. Питома поверхня зменшується до 0,93 м²/г для складу 1 та до 1,26 м²/г для складу 2. Одержані порошки буде використано для мікроструктурного проектування забарвлених композитів.

Induced magnetic anisotropy in Co/Al₂O₃ nanocomposite films

A.I. Dmitriev

I.M. Frantsevykh Institute for Problems of Material Science, N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine

Nanocomposite (NC) films based on Co nanometre-size grains comprise the material of choice for perpendicular magnetic recording (PMR) media. Now PMR become the standard recording technology [1]. Apart from microstructure challenges, an understanding of magnetic resonances damping in these materials and magnetic anisotropy are critical for the optimization of future PMR systems [2]. The anomalous low-temperature damping of superparamagnetic (SPMR) and ferromagnetic (FMR) resonances in Co/Al₂O₃ nanocomposite (NC) films are observed [3]. Such phenomenon is characteristic for SPR, but unlike for FMR. The low-temperature damping of the giant thermoelectric power (GTEP) has also been observed [4].

Magnetic NC's containing Co in the form of nanoparticles (NPs) 5–20 nm were grown on poly-core substrates using two-crucible electron beam facility. This technology allows to obtain CoX/Al₂O_{3(1-x)} samples with $x = 16\text{--}41$ at.% covering SPM and FM films both. The experimental studies were measured in the range $T = 3\text{--}270$ K by Bruker spectrometer operating at 9.4 GHz.

Magnetic resonance field (H_r) have been measured as a function of the temperature (T) and angle (θ) between the external magnetic field and normal for a film plane. The $H_r(T, \theta)$ dependence shows major deviations from the Gilbert phenomenological damping model [5, 6] and significantly different from the uniform rotation prediction [7]. We discuss the origin general reasons for SPMR, FMR, GTEP damping's and $H_r(T, \theta)$ dependence.

The observed phenomena was analysed taking into account the complicated structure of NPs, having antiferromagnetic CoO shells with the volume of 2.5–4 times larger than the one of Co core. Neel temperature for CoO films with a thickness $d \sim 2$ nm does not exceed 50 K [6]. For our samples, $d \sim 1$ nm. In this case, an ensemble of magnetic oxygen vacancies on the interface Co–CoO can arise [8]. This gives a rise to internal disturbing magnetic fields $H(T)$. It determines the induced magnetic anisotropy [9]. The presence of CoO in NCs was proved by our researches of X-ray diffraction and magnetic ‘exchange bias’ of the hysteresis loop [10], also by bend type temperature dependence of the thermoelectric power [11].

The general reasons for SPMR, FMR, GTEP dampings and $H_r(T, \theta)$ dependence for Co/Al₂O₃ nanocomposite films probably are due to the conflict between ferromagnetic Co NPs and magnetic state of their shells (interfaces). When the concentration of Co increases from superparamagnetic state for 16 at.% Co up to ferromagnetic state for 41 at.% Co, the conflict becomes sharper.

1. T.S.N. Piramanayagam, *J. Appl. Phys.*, **102**: 011301 (2007).
2. S. Batra, T. Roscamp, and W. Scholz, *IEEE Trans. Magn.*, **44**: 207 (2008).
3. A.I. Dmitriev et al., *Abstract. 44th 'Jaszowiec 2015'*, ThP21, p. 219.
4. M.V. Radchenko et al., *Abstract. 42-nd 'Jaszowiec 2013'*, p. 252.
5. L. Landau and E. Lifshitz, *Phys. Z. Sowjet union*, **8**: 153 (1935).
6. *Magnetic Nanoparticles* (Ed. S.P. Gubin) (Weinheim: Wiley-VCH: 2009).
7. А.Г. Гуревич, Г.А. Мальков, *Магнитные колебания и волны* (1994).
8. A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, M.D. Glinchuk, and R. Blinc, *Phys. Rev. B*, **406**: 1673 (2011).
9. С.В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: 1971).
10. G.V. Lashkarev et al., *Наноструктурное материаловедение*, **1**: 49 (2013); idem, *Low Temp. Phys.*, **39**: 86 (2013).
11. A.I. Dmitriev, G.V. Lashkarev, and M.V. Radchenko, *Physics of Solid State*, **55**: 687 (2013).

Металоматричні композиційні матеріали зміцнені нанорозмірними частинками

А.С. Затуловський, В.О. Щерецький

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ, Україна
kompozit@imp.kiev.ua

Зростаючі вимоги до підвищення рівня фізико-хімічних, технологічних і експлуатаційних властивостей функціональних матеріалів визначили стратегічний напрям розвитку матеріалознавства з розробки і створення нових технологій виготовлення та впровадження композиційних матеріалів (КМ) в виробництво. У цьому аспекті особливий науковий і практичний інтерес представляє розробка нових сучасних композиційних матеріалів, які забезпечують економію металів та зниження ваги вузлів та механізмів. Шаруваті металеві композити дозволяють значно понизити металоемність конструкцій і одночасно оптимізувати експлуатаційні характеристики машин і агрегатів. Шаруваті композиційні матеріали складаються з двох або більше шарів різнорідних металів, що об'єднують в собі корисні властивості кожного з них (рис.). Сплави системи Cu–Al–Fe композиційного шару шаруватих КМ забезпечує мінімальну товщину робочого шару, високу адгезію до нанорозмірної зміцнювальної фази та несучого шару. Комплекс теоретичних термодинамічних досліджень термофізичних та термодинамічних характеристик сумісності компонентів металічної основи та зміцнювачів дозволив встановити температури взаємодії та розчинення всіх досліджених карбідів Ti, Zr, Mo (табл.).

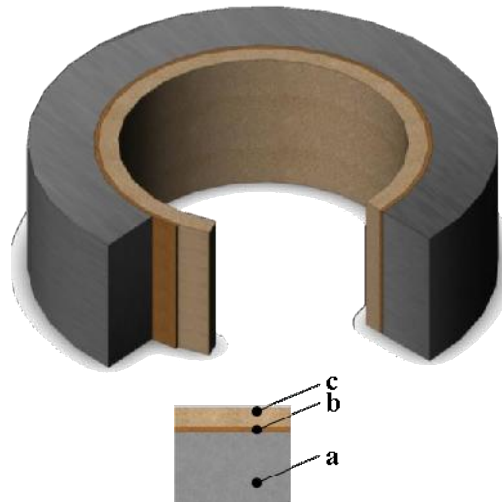


Рис. Схема конструкції шаруватого композиційного матеріалу: а — основний несучий шар; b — контактний шар; с — функціональний композиційний шар.

ТАБЛИЦЯ. Температури розчинення та вторинні фази при взаємодії наповнювачів з рідкою матрицею системи Cu–Al–Fe.

№	Карбід	Температура розчинення, °C	Можливе утворення сполук
1.	SiC	1750	Fe ₂ Si, C (графіт)
2.	WC	1428	C (графіт)
3.	TiC	1813	C (графіт)
4.	ZrC	1550	Cu ₃ Zr, C (графіт)
5.	B ₄ C	1461	C (графіт)

Створення матеріалу з різними фізико-механічними властивостями в заданих точках конструкції і у різних напрямках, дозволяє підвищити функціональні властивості всієї конструкції і ефективно протистояти діючим навантаженням. Геометричні параметри та співвідношення товщин шарів КМ визначаються на основі вихідних характеристик матеріалів шарів, що включають вплив розподілу пружних і пластичних деформацій та теплові процеси при контактному навантаженні конструкції.

Вплив Ті на формування структури надпровідних матеріалів на основі MgB_2 в умовах високих тисків

А.В. Козирєв, Т.О. Пріхна, Т.В. Басюк, А.В. Шатернік, П.П. Барвіцький

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, Київ, Україна
kozyrev-a@list.ru*

Було проведено експериментальне дослідження формування структури надпровідних матеріалів на основі MgB_2 з додаванням Ті в умовах синтезу із порошків магнію, бору, титану, в умовах високих тисків і температур (2 ГПа, 600–1200°C). Відомо, що додавання Ті до MgB_2 приводить до зміни густини критичного струму [1], а також до утворення більшої кількості включень фаз вищих боридів і сегрегації кисню [2, 3]. В матеріалах, одержаних під тиском 2 ГПа, Ті знаходиться у вигляді окремих, випадково розташованих включень, дифузія його в структуру MgB_2 не спостерігається.

В зразках, що були одержані при відносно низьких температурах (800°C) за даними рентгеноструктурного аналізу і СЕМ, присутні включення TiH_2 і відсутні включення MgH_2 , що спостерігаються в зразках без додавання титану. Таким чином, спостерігається адсорбція водню на титані, що позитивно впливає на механічні властивості матеріалу. Тріщиностійкість MgB_2 з 10% Ті $k_{1c}=7,6 \pm 2,0 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$ (при 149 Н), тоді як без добавок $k_{1c}=4,24 \pm 0,14 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$. Додавання Ті дозволяє одержувати великі блоки надпровідного матеріалу без тріщин (до 100 мм). Пористість матеріалу на основі MgB_2 з Ті менша ніж без добавок. Додавання TiH_2 замість Ті при тій же температурі 800°C, навпроти, призводить до утворення пористого матеріалу з низькими надпровідними властивостями.

В зразках, що були одержані при відносно високих температурах (понад 1000°C) фази TiH_2 не спостерігалось, проте були виявлені включення TiB_2 . При цьому у зразках спостерігалась значно менша кількість Оксигену в матричній фазі, концентрація його у вигляді окремих включень MgO , більша кількість включень фаз вищих боридів MgB_x ($x > 4$).

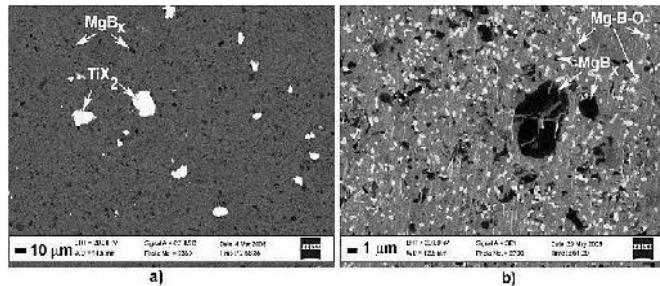


Рис. Структура MgB_2 , одержана під високим тиском з додаванням 10% Ті, після травлення під Ag (2 ГПа, 1050°C, 1 година, 10 мас.% Ті), в режимах Secondary electron image, SEI (a) і Backscattered electron image BEI (b). Світлі області — включення Mg-B-O , темні — MgB_x .

1. Y. Zhao, Y. Feng, Cheng C.H.L. Zhou, Y. Wu, T. Machi, Y. Fudamoto, N. Koshizuka, and M. Murakami, *Appl. Phys. Lett.*, **79**: No. 8: 1154 (2001).
2. T.A. Prikhna, W. Gawalek, Ya.M. Savchuk, N.V. Sergienko, V.E. Moshchil, V. Sokolovsky, J. Vajda, V.N. Tkach, F. Karau, H. Weber, M. Eisterer, A. Joulain, J. Rabier, X. Chaud, M. Wendt, J. Dellith, N.I. Danilenko, T. Habisreuther, S.N. Dub, V. Meerovich, D. Litzkendorf, P.A. Nagorny, L.K. Kovalev, Ch. Schmidt, V.S. Melnikov, A.P. Shapovalov, A.V. Kozыrev, V.B. Sverdun, J. Kosa, and A.V. Vlasenko, *Acta Physica Polonica A*, **117**, No. 1: 7 (2010).
3. T. Prikhna, M. Eisterer, H. W. Weber, W. Gawalek, V. Kovylaev, M. Karpets, V. Moshchil, A. Kozыrev, T. Basyuk, X. Chaud, W. Goldacker, V. Sokolovsky, J. Noudem, A. Borimskiy, V. Sverdun, and E. Prisyazhnaya, *Physica C*, **503**: 109 (2014).

Компактирование материалов на основе МАХ-фаз методом ударно-волнового нагружения

Л.В. Судник¹, А.Р. Лученок¹, Ю.И. Колодкевич¹, Т.А. Прихна², Т.В. Басюк²

¹ОХП «Научно-исследовательский институт импульсных процессов с опытным производством»

ГНУ «Институт порошковой металлургии» НАН Беларуси, Минск, Беларусь

²Институт сверхтвёрдых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, Киев, Украина

juliakolodkevich@gmail.com

МАХ-фазы представляют собой тройные соединения переходных металлов с общей формулой $M_{n+1}AX_n$, где n изменяется от 1 до 3, M — переходный металл (Ti, Cr, Nb, V и т.д.), A — элемент IIIA-группы (Al, Si и др.), X — углерод или азот [1].

С целью создания объёмных изделий из материалов на основе МАХ-фаз была разработана технология компактирования порошков Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 с использованием метода ударно-волнового нагружения. Исходные порошки были синтезированы в Институте сверхтвёрдых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины (г. Киев, Украина) в вакууме при температуре 1350 С. Для создания ударной волны использовались промышленные низкобризантные взрывчатые вещества (аммонит 6ЖВ) по плоской схеме нагружения. Параметры ударно-волнового нагружения: скорость детонационной волны $D = 4 \cdot 10^3$ м/с, давление 3 ГПа, масса заряда 4 кг. Полученные компакты обрабатывались при температуре 950°C в течение 90 мин.

Было изготовлено 6 экспериментальных образцов компактов из порошков на основе МАХ-фаз: 2 образца состава Ti_2AlC , 4 образца состава Ti_3AlC_2 диаметром 3 см, высотой 0,5 см. Определён фазовый состав компактов, пористость, а также микротвёрдость по Виккерсу при различных нагрузках.

Содержание Ti_2AlC в полученных компактах составляет 96 масс.%, причём в образце 1 наблюдается увеличение содержания МАХ-фазы структурного типа 211 с 86 до 96 масс.% после компактирования и снижение содержания TiC с 11 до 3 масс.%. Пористость образцов составляет 17–19%. Для образцов, содержащих фазу Ti_3AlC_2 , наблюдается частичное разрушение фазы структурного типа 312 с образованием МАХ-фазы Ti_2AlC (в пределах от 0,2 до 17 масс.%) и TiC. Однако содержание Ti_3AlC_2 по-прежнему остаётся довольно высоким и находится в диапазоне 78–92 масс.%. Отмечено также снижение пористости компактов Ti_3AlC_2 (~13%) по сравнению со значениями пористости образцов, синтезированных в вакууме (~20%).

Результаты исследования микротвёрдости образцов свидетельствуют о том, что полученные компакты обладают довольно низкими значениями микротвёрдости по Виккерсу, которые находятся в пределах от 450 до 1020 МПа в зависимости от фазового состава образца и нагрузки на индентор. При нагрузке в 100 г микротвёрдость составляет 640–1020 МПа, тогда как при увеличении нагрузки до 200 г, значение микротвёрдости снижается в пределах 10–50% в зависимости от образца. Для образца 6 Нм при 100 г составляет 1017 МПа, что является максимальным значением для исследуемых компактов; при увеличении нагрузки до 200 г значение Нм для образца 6 снижается почти в 2 раза. Это объясняется высоким содержанием TiC в образце 6 (до 42 масс.%) относительно других исследуемых компактов.

1. M.W. Barsoum, *Progress in Solid State Chemistry*, **28**: 201 (2000).

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез как способ получения тиксотропной структуры в силуминах

М.В. Кошелев, А.Г. Пригунова

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев, Украина
silicf-lum@ukr.net

Синтез материалов горением или самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) является привлекательным и экономически эффективным методом получения тугоплавких соединений и материалов [1, 2]. Использование технологий СВС открывает новые возможности в реализации методов эффективного влияния на процессы структурообразования и кристаллизации сплавов, поскольку перевод металла в расплавленное состояние, значительный перегрев расплава и его охлаждение с высокой скоростью создают условия для получения метастабильных структур, пересыщенных растворов и новых соединений непосредственно за время прохождения волны горения. Динамическое развитие СВС-металлургии (технологический вариант, объединяющий СВС и металлотермию) позволили получить как уникальные высокотемпературные высокопрочные сплавы [1], так и эффективные лигатуры, например для алюминиевых сплавов [2].

В работе исследованы фазовые и структурные превращения доэвтектического силумина при термической обработке по специально разработанным режимам, предусматривающих экстремальный характер изменения температуры — режим СВС, сформированного по принципу «химической печи» [1, 2]. В таком режиме тепловая энергия от высококалорийной смеси внешнего (вспомогательного) слоя используется для реализации высоких скоростей нагревания ($\approx 10^5$ К/с) внутреннего химически инертного слоя (образца) до температур плавления и выше. Скорость кристаллизации расплава (образца) после прохождения волны экзотермической химической реакции ($\sim 10^2$ К/с) близка к скоростям высокоскоростной закалки.

Объектом исследования выбран доэвтектический сплав Al_5Si (промышленные сварочные электроды из сплава ER 4043). Данные микроструктурных исследований свидетельствуют о значительном модифицирующем эффекте СВС-обработки. Фазовый анализ полученных слитков, проведенный на дифрактометре «ДРОН-3М» в CuK_α -излучении, показал, что в процессе СВС-обработки новые фазы по сравнению с равновесной диаграммой состояния не образуются. На ДТА-кривых, полученных на «Дериватографе Q-1500 D» (МОМ Венгрия) со скоростью охлаждения $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, присутствуют два последовательных экзотермических пика кристаллизации α -Al и эвтектики. Кристаллизация образцов, обработанных в СВС режиме, сопровождается ростом интенсивности экзотермических пиков и расширением температурного диапазона кристаллизации с заметным смещением начала процесса в область более высоких температур.

Учитывая простоту реализации, отсутствие энергозатрат и высокую производительность метода СВС, а также возможность получения сплава с тиксотропной структурой, в котором глобулы α -Al фазы равномерно распределены, а кристаллы кремния в мелкокристаллической Al-Si эвтектике приближаются к наноразмерным, можно считать, что такой способ термической обработки имеет большой потенциал для практического использования.

1. *Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса* (Ред. А.Г. Мержанов) (Черноголовка: Территория: 2003).
2. А.Р. Луц, *Самораспространяющийся высокотемпературный синтез модифицирующих лигатур и композиционных сплавов в расплаве алюминия с применением флюсов* (дисс. канд. техн. наук) (Самара: 2006).

Вплив малорозчинних домішок на основі елементів IV групи на кінетику початкової стадії спікання нанопорошків тетрагонального діоксиду цирконію

М.В. Лакуста, І.А. Даніленко, Т.Є. Константінова

Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України, Київ, Україна
doriannna@mail.ru

Керамічні матеріали на основі нанопорошків діоксиду цирконію широко відомі своїм унікальним поєднанням фізико-хімічних властивостей. Через їх високу хімічну інертність і механічні властивості, особливо дуже високу в'язкість руйнування, цей керамічний матеріал все частіше розглядається для широкого діапазону конструкційних застосувань, таких як екструзійні матриці, ріжучі інструменти, направляючі клапанів і т.д. Використання таких властивостей потребує детального розуміння і контролю кожного етапу виробництва при отриманні керамічних виробів з заданими властивостями. Останнім часом для отримання нових керамічних матеріалів на основі діоксиду цирконію вчені в усьому світі використовують різноманітні домішки. Авторами робіт [1–3] було виявлено, що домішки Al_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 в малих концентраціях (до 2 мас.%) в різній мірі впливають на процеси синтезу нанопорошків, консолідацію при спіканні та відповідно на фізико-хімічні властивості готової кераміки.

Мета даної роботи: оптимізація процесів консолідації нанопорошків на основі тетрагонального діоксиду цирконію ZrO_2 –3 моль.% Y_2O_3 (3Y-TZP) шляхом введення домішок SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 . Для реалізації поставленої мети, було детально досліджено кінетику початкової стадії спікання (шляхом неізотермічного спікання методом постійної швидкості нагріву [4, 5]) нанопорошків на основі 3Y-TZP з домішками та без них і виявлено їх вплив на механізми масоперенесення. В таблиці подано результати досліджень впливу домішок трьох видів з концентраціями 0,2 і 2 мас.% на енергію активації та механізм спікання.

ТАБЛИЦЯ. Вплив типу домішок та її концентрації на показник дифузійного механізму, енергію активації та механізм спікання.

№	Склад нанопорошків	n	Q , кДж/моль	Механізм спікання
1	3Y-TZP (DIPE)	1/2	667	об'ємна дифузія
2	3Y-TZP–0.2 мас.% SiO_2	1/3	830	зерномежова дифузія
3	3Y-TZP–0.2 мас.% SnO_2	1/2	741	об'ємна дифузія
4	3Y-TZP–0.2 мас.% TiO_2	1/2	670	об'ємна дифузія
5	3Y-TZP–2 мас.% SiO_2	1/3	757	зерномежова дифузія
6	3Y-TZP–2 мас.% SnO_2	1/3	979	зерномежова дифузія
7	3Y-TZP–2 мас.% TiO_2	1/3	1120	зерномежова дифузія

Як показано у таблиці, усі використані домішки впливають на кінетику початкової стадії спікання. Деякі з них лише (№ 3, 4) підвищують енергію активації, а інші (№ 2, 5–7) викликають зміну механізму спікання на початковій стадії, що призводить до модифікації структури нанопорошків, зміни пористості та мікроструктури отриманої кераміки на основі тетрагонального діоксиду цирконію.

1. K. Matsui, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**: 2534 (2008).
2. G. Suarez and Y. Sakka, *Ceramics International*, **36**: 879 (2010).
3. K. Matsui and J. Hojo, *J. Mater. Sci.*, **43**: 852 (2008).
4. W. Young and I. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**: 659 (1970).
5. J. Wang and R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**: 1959 (1991).

Нанокристалічні порошки на основі ZrO_2 для виготовлення композитів, стійких до процесу старіння

І.О. Марек, О.К. Рубан, В.П. Редько, М.І. Даниленко, О.В. Дуднік

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, Україна
Mega_marekirina@ukr.net

Матеріали на основі ZrO_2 мають унікальне поєднання високої міцності та в'язкості руйнування, стійкості до впливу агресивних хімічних середовищ, низької теплопровідності, вогнетривкості, іонної провідності, біоінертності, що обумовлює великий інтерес до цієї групи матеріалів. Суттєвою проблемою при використанні композитів на основі ZrO_2 є процес старіння, який відбувається шляхом поступового неконтрольованого перетворення $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ на поверхні матеріалу у присутності води. Для того, щоб отримати високотехнологічну кераміку, стійку до процесу старіння, використовують комплексну стабілізацію ZrO_2 оксидами Y_2O_3 та SeO_2 .

Мета роботи: одержати гідротермальним синтезом у лужному середовищі нанокристалічні порошки на основі ZrO_2 та дослідити їх властивості після термічної обробки в інтервалі температур 400–1300°C.

Для дослідження використано нанокристалічні порошки складу (мол.%): 97 ZrO_2 –3 Y_2O_3 (1); 90 ZrO_2 –2 Y_2O_3 –8 SeO_2 (2).

Методи дослідження: рентгенофазовий аналіз (РФА), диференціально-термічний аналіз (ДТА), метод БЕТ та електронна мікроскопія.

Визначено, що після гідротермального синтезу у порошках 1 та 2 утворились термодинамічно нерівноважні системи до складу яких входить низькотемпературний тетрагональний твердий розчин на основі діоксиду цирконію ($T-ZrO_2$), та низькотемпературний метастабільний кубічний розчин на основі діоксиду цирконію ($F-ZrO_2$).

На дериватограмах зразків 1 та 2 при температурах 100–110°C зафіксовано ендотермічні ефекти, які пов'язані з видаленням адсорбованої води. Визначено ендотермічний ефект на дериватограмі зразку 1 при 310°C, який пов'язано з втратою кристалічно зв'язаної води. Екзотермічний ефект на дериватограмі зразку 2 при 310°C пов'язано з кристалізацією аморфної фази ZrO_2 , яка залишилась після гідротермального синтезу. Сумарна втрата ваги у зразках змінювалась від 9 до 11%.

Залежність питомої поверхні одержаних порошків від температури термічної обробки наведено на рисунку. Перегини на графіках пов'язані з фазовими перетвореннями твердих розчинів на основі ZrO_2 та спіканням порошків у процесі термічної обробки.

Визначено, що після гідротермального синтезу в нанокристалічних порошках утворилися частинки округлої форми розміром від 5 до 10 нм. Первинні частинки утворюють агрегати розміром 50–100 нм, які зібрано у агломерати округлої форми розміром до 1 мкм.

Одержані порошки буде використано при мікроструктурному проектуванні композитів на основі ZrO_2 , стійких до процесу старіння у вологому середовищі.

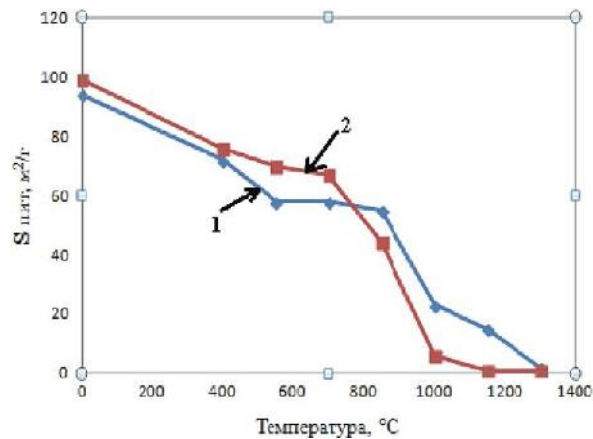


Рис. Залежність питомої поверхні від температури термічного оброблення порошків.

Властивості нанокристалічного порошку складу (мас.%) 90% Al_2O_3 –10% ZrO_2 , одержаного методом гідротермального синтезу/механічного змішування

М.Ю. Смирнова-Замкова, В.П.Редько, О.К. Рубан, О.В. Дуднік

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, Україна
smirnovazamkova@ukr.net

Композити з матрицею на основі Al_2O_3 , яка зміцнена частинками ZrO_2 (ZTA), використовують в якості конструкційної кераміки та біоімплантатів [1]. До їх переваг, у першу чергу, можна віднести високу міцність, в'язкість руйнування, високе значення модулю Юнга та біоінертність. Один з механізмів зміцнення таких матеріалів є трансформаційний, який обумовлений фазовими перетвореннями мартенситного типу діоксиду цирконію тетрагональної модифікації (T-ZrO_2) у ZrO_2 моноклінної модифікації (M-ZrO_2) під дією прикладеної напруги. Комплексне легування ZrO_2 оксидами ітрію та церію не тільки підвищує характеристики міцності, але і підвищує стійкість композитів на основі ZrO_2 до процесів старіння [2]. Введення частинок твердого розчину на основі ZrO_2 , комплексно стабілізованого Y_2O_3 і CeO_2 , у жорстку матрицю на основі Al_2O_3 дозволить змінювати характеристики в'язкості ZTA.

Характеристики композитів закладаються на стадії одержання вихідних порошків. Один з методів одержання нанокристалічних порошків комплексного складу, який забезпечує необхідні їх властивості, є гідротермальний синтез у лужному середовищі. Використання комплексних методів синтезу вихідних порошків розширює можливості варіювання їх властивостями.

Мета роботи — комплексним методом гідротермального синтезу у лужному середовищі/механічним змішуванням одержати нанокристалічний порошок складу (мас.%): 90% Al_2O_3 –10% ZrO_2 (Y_2O_3 , CeO_2) і дослідити його властивості. Гідротермальним синтезом у лужному середовищі одержано порошок твердого розчину на основі ZrO_2 складу (% мол.): 90 ZrO_2 –8 Y_2O_3 –2 CeO_2 , з наступним механічним змішуванням із α - Al_2O_3 у кульовому млині протягом 8 годин.

Методи дослідження: диференціально-термічний і рентгенофазовий аналізи, електронна мікроскопія та метод БЕТ.

Фазовий склад одержаної суміші: низькотемпературний кубічний твердий розчин F- ZrO_2 та α - Al_2O_3 . Диференціально-термічний аналіз показав, що на кривій ДТА суміші після механічного змішування спостерігаються два пологі ендотермічні ефекти, один з яких знаходиться в інтервалі температур 20–120°C, другий в інтервалі температур 350–1000°C. Перший пов'язаний з видаленням адсорбованої вологи, другий — з фазовими перетвореннями ZrO_2 в процесі термічної обробки. Загальна втрата ваги зразку $\approx 2\%$. Питома поверхня одержаного порошку становить 15,7 м²/г. На рисунку 1 зображена морфологія одержаного порошку. Основна фракція представлена агрегатами до 10 мкм, які складаються з агломератів округлої та неправильної форми розміром 1–2 мкм.

1. J. Chevalier, *J. Eur. Ceram. Soc.*, No. 29: 1245 (2009).
2. E.V. Dudnik, S.N. Lakiza, Ya.S. Tishchenko, A.K. Ruban, V.P. Red'ko, A.V. Shevchenko, and L.M. Lopato, *Powder Metall. Met. C+*, **53**, No. 53: 303 (2014).

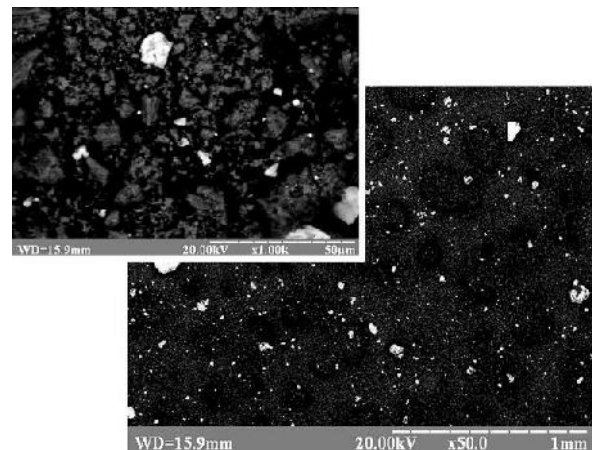


Рис. Морфологія нанокристалічного порошку складу (мас.%): 90% Al_2O_3 –10% ZrO_2 (Y_2O_3 , CeO_2).

Наноккомпозитний матеріал шаруватий кристал сегнетоелектрик

А.П. Бахтінов, В.М. Водоп'янов, З.Д. Ковалюк, В.В. Нетяга, І.Г. Ткачук

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, Україна
chimps@ukrpost.ua

Досліджено зв'язок між провідністю, морфологією і хімічним складом наноккомпозитних матеріалів, на основі іонної солі $\text{RbNO}_3\text{--GaSe}$ і InSe . Встановлено, що для цих матеріалів іонна провідність вздовж шарів кристалів спостерігається при малих розмірах кристалічних включень іонних солей ($< 0,4$ нм), що відповідає розмірам Ван дер Ваальсової щілини шаруватих кристалів. Показано, що найбільша за величиною іонна провідність в цьому напрямку спостерігається для матеріалів GaSe--RbNO_3 . Вона пов'язана з структурою дефектів на гетеромежах між поверхнею шарів і іонною сіллю.

Самоорганізація іонних наноккомпозитів (твердих електролітів) пов'язана з деформуванням і окисненням матриці шаруватих кристалів при високих температурах розплаву ($T > 653\text{K}$), коли має місце термічний розпад нітратів в нітрити. Встановлено, що різну морфологію і високу іонну провідність цих наноккомпозитів можна забезпечити, використовуючи різну змочуваність неушкоджених ділянок Ван дер Ваальсових поверхонь кристалів A^3B^6 і лінійних дефектів на цих поверхнях, що містять в собі нанорозмірні окисли металів In (або Ga), які входять в склад шаруватої матриці. Нанорозмірні включення твердих електролітів в об'ємі шаруватої матриці формуються в результаті самодиспергування іонних солей при змочуванні поверхонь нанорозмірних високотемпературних (в порівнянні з іонною сіллю) включень оксидів металів. Наноккомпозитні матеріали, сформовані на основі твердих електролітів і шаруватих матеріалів, характеризуються значно більшими величинами ефективної діелектричної проникливості в порівнянні з чистими шаруватими кристалами A^3B^6 .

Процеси переносу і акумуляції носіїв заряду в напрямку кристалографічної осі C в наноккомпозитних матеріалах, створених на основі іонної солі $\text{RbNO}_3\text{--GaSe}$ і InSe , залежать від морфології і складу іонних наноструктур і їх локалізації вздовж цієї вісі в об'ємі шаруватої матриці. Дослідження кінетики інтеркаляції RbNO_3 показують, що для обох досліджуваних монокристалів даний процес є багатостадійним.

Монокристалічні зразки моноселенідів галію GaSe , інтеркальовані молекулами іонної солі нітрату рубідію RbNO_3 при температурах $T > 653$ К, можна представити як композиційні надгратки, які складаються з ґратки анізотропного шаруватого напівпровідника, шари якого залишаються неушкодженими після процесу інтеркаляції, з вбудованими в неї шарами сегнетоелектрика.

Розподіл іонів Cr в проміжних фазах під час одержання кераміки Cr, Ca:YAG методом твердофазного синтезу

О.М. Вовк¹, М.А. Чайка¹, W. Stręk², R. Tomala², О.Г. Федоров¹,
А.Г. Дорошенко¹, D. Hreniak², О.В. Толмачов¹

¹Інститут монокристалів НАН України, Харків, Україна.

²Інститут низьких температур та структурних досліджень ПАН, Вроцлав, Польща
prometeicom@gmail.com

Кераміка ітрій алюмінієвого гранату (YAG), що допований іонами Cr^{4+} використовується в якості пасивного модулятора добротності для твердотільних лазерів [1]. Одним із поширених методів для одержання оптичної кераміки YAG є твердофазний синтез (SSR). Під час синтезу кераміки порошки Al_2O_3 та Y_2O_3 взаємодіють між собою утворюючи YAG через проміжні фази $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM) та YAlO_3 (YAP). Різна розчинність Cr_2O_3 в цих фазах може спричиняти вплив на розподіл атомів Cr в них і як наслідок на процес спікання кераміки Cr:YAG.

Дві суміші нанопорошків вихідних оксидів ($5(99,9\% \text{Al}_2\text{O}_3, 0,1\% \text{Cr}_2\text{O}_3)$, $3(99,5\% \text{Y}_2\text{O}_3, 0,5\% \text{CaO})$, та $5\text{Al}_2\text{O}_3, 3(99,5\% \text{Y}_2\text{O}_3, 0,5\% \text{CaO})$ були виготовлені для дослідження формування фаз під час SSR. Для проведення досліджень порошки були: спресовані в таблетки, нагріті до чотирьох температур ($1000, 1100, 1300, 1400^\circ\text{C}$) без ізотермічної витримки і швидко охолоджені (до 1 хвилини). Таблетки досліджувались рентгенофазовим методом (РФА), емісійною, дифузійною спектроскопією та дилатометрією.

Результати РФА аналізу виявили, що при 1000°C існує лише Al_2O_3 та Y_2O_3 , при 1100°C присутній YAM, при 1300°C та 1400°C присутні Al_2O_3 , YAM та YAP фази, але в останньому також виявили YAG. Кераміка з Cr_2O_3 мала меншу швидкість формування проміжних фаз YAM, YAP та YAG у порівнянні зі керамікою без додавання Cr_2O_3 . Результати емісійної спектроскопії виявили полоси люмінесценції, що відповідають за $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ у всіх зразках, $\text{Cr}^{3+}:\text{YAG}$ з'являється лише при температурі 1400°C , наявність $\text{Cr}^{3+}:\text{YAP}$ не виявлено взагалі.

Порівняння спектрів розсіювання кераміки $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$ та зразків після відпалу при 1300°C виявили присутність в ньому Cr^{4+} в октаедричному оточенні. Згідно з результатами РФА аналізу за цієї температури фаза YAG не виявлена; отже іон Cr^{4+} сформувався не у фазі YAG. Відповідно до результатів емісійної спектроскопії максимум інтенсивності Cr^{3+} в Al_2O_3 спостерігається при 1100°C і далі падає з підвищенням температури, в той же час за результатами спектрів дифузного розсіювання іони Cr^{4+} відсутні за цієї температури. Падіння інтенсивності люмінесценції Cr^{3+} в Al_2O_3 може бути пояснене за рахунок зменшення вмісту фази Al_2O_3 або окиснення Cr^{3+} до Cr^{4+} . Таке окиснення може відбуватися в фазі Al_2O_3 або іншій проміжній фазі, але не в YAP або YAG для яких не виявлено піків люмінесценції іону Cr^{3+} в октаедричному оточенні.

Згідно з літературними даними між Y_2O_3 та Cr_2O_3 можливе формування перовскитної фази YCrO_3 у вигляді тонких пластинок нанорозмірної товщини на границі частинок [2]. Формування даної фази сповільнює дифузію катіонів через її об'єм, як наслідок спостерігається менша швидкість формування проміжних фаз у зразках з Cr та формування іонів Cr^{4+} при 1300°C в даній фазі, що узгоджується з нашими експериментальними даними.

1. A. Sennaroglu, *Optics communications*, **192**, No. 1: 83 (2001).
2. Ya. Saito, B. Onay, and T. Maruyama. *J. de Physique*, **4**, No. 3: 217 (1993).

Obtaining of ceramic materials from nanosized barium iron-titanates with hollandite structure to increase reliability of caesium and its fission products' immobilization

B.G. Shabalin¹, Yu.A. Titov², S.P. Bugera¹

¹*Institute of Environmental Geochemistry, N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

²*Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine*

b_shabalin@ukr.net

Phase composition and distribution of elements—simulators of radioactive isotopes of caesium in hollandite phase of ceramic samples with general formula $(\text{Ba}^{2+}, \text{Cs}^+)(\text{Fe}, \text{Ti})_8\text{O}_{16}$ have been investigated with the aim to study incorporation of radionuclides of caesium ($^{134,135,137}\text{Cs}$) and fission products ($^{137\text{m}}\text{Ba}$) in hollandite matrices. Ceramic pellets were prepared by cold pressing. For sintering, it was used thermal treatment of the co-precipitated hydroxycarbonates (CPHC).

The procedure consisted of following basic stages.

Step 1. Preparation and analysis of $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, TiCl_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ aqueous solutions.

Step 2. Mixing of aqueous solutions of elements in the proportion suitable for stoichiometry of the predetermined composition.

Step 3. Preparation of $\text{NH}_4\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ aqueous buffer solutions (pH 8–9) for precipitation.

Step 4. Co-precipitation by introduction of the salt solution into the precipitant which intensive mixing and heating up to 60–70°C. The degree of precipitation was checked by appropriate quantitative reactions.

Step 5. Thermal treatment of dried homogenous precipitate at 900°C in the air for 7 hours.

Step 6. Preparation of pellets (diameter—10–12 mm, thickness—3–4 mm) by cold pressing (~ 120 MPa) of powders (~ 1.5 g), heating at 1000–1100°C for 2 hours and cooling (heating and cooling velocity range up to 10°C /min.).

DTA analysis of air-dry batch revealed that formation of hollandite proceeds through the one-step mechanism by 'explosive' crystallization.

CEM-study of the products of thermal treatment of the CPHC powders showed that powders dried at room temperature consist of strongly agglomerated 10–15 nm spherical particles. Rise in temperature to 700°C increases size of the particles to 40–50 nm. Thermal treatment of the CPHC powders at 900°C for 1 h results in formation of the end products of synthesis with sharp growth of the average grain size to 150 nm.

When time of thermal treatment at 900°C extends, average grain size of the powders increases and becomes about 200 nm (3-hour exposure), 250 nm (5 h), 300–400 nm (7 h). Study of the microstructure of unpolished ceramic samples thermally treated at 1100°C by scanning electron microscopy showed that the resulting material consists of 1.0–2.5 µm round or oval grains. Sometimes 1.1–1.5 µm oval or irregular-shaped pores are found on the polished surface of the ceramic samples. Change in IR and MS spectra parameters clearly show the hollandite structure formation process during thermal treatment of the CPHC powders.

Based on the results of integrated study of the mechanism of hollandite formation, we found optimal parameters for synthesis of finely dispersed CPHC powders: the temperature of thermal treatment was on 200–400°C lower and the time needed was one order shorter than the ones applied when the mixture of starting oxides or salts is used.

The possibility of efficient incorporation of Cs in the (Fe)-bearing titanate hollandites was determined. During the synthesis, there is either no loss of Cs or it decreases considerably.

1. B. Shabalin, *Hollandite matrices for recovery of radioactive waste component parts* (Kyiv: FENIKS: 2014) (in Ukrainian).

Секція 4

Напівпровідникові наносистеми та наноструктури

Новые источники селена для люминесцентных наночастиц типа $A^{II}B^{VI}$

М.Ю. Дьяков, М.Ф. Проданов, В.В. Ващенко

ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, Харьков, Украина
diakovmaxim@gmail.com

Полупроводниковые наночастицы (НЧ) являются одним из наиболее перспективных материалов для применения в фотонике, микроэлектронике, фотовольтаике и биолюминесцентной визуализации [1, 2]. Используемые в синтезе НЧ источники селена, такие как триалкилфосфин селенид и раствор элементарного селена в октадецене дают наиболее качественные материалы, однако имеют ряд недостатков. Их высокая токсичность, стоимость и нестабильность при хранении препятствуют масштабированию синтеза даже на граммовые количества продукта.

В качестве альтернативы традиционно используемым прекурсорам селена мы предлагаем производные селенофена (рис.), полученные нами по реакции Гевальда (one-pot) [3] на ключевой стадии. Анализ данных термогравиметрического анализа показал, что температура разложения прекурсоров **1–3** совпадает с температурой, при которой происходит формирование наночастиц типа $A^{II}B^{VI}$ (250–350°C).

Использование полученных соединений **1–3** в различных условиях синтеза НЧ приводит к образованию двух основных типов форм нанокристаллов — квантовых точек и тетраподов. В частности, реакции **1** или **2** со стearатом кадмия в присутствии олеиламина приводят к квантовым точкам CdSe с люминесценцией от синей до красной области спектра (в зависимости от времени синтеза) и квантовым выходом до 10%. Дальнейшее «one-pot» покрытие этих частиц оболочкой CdS приводит к образованию НЧ с квантовым выходом 15–20%.

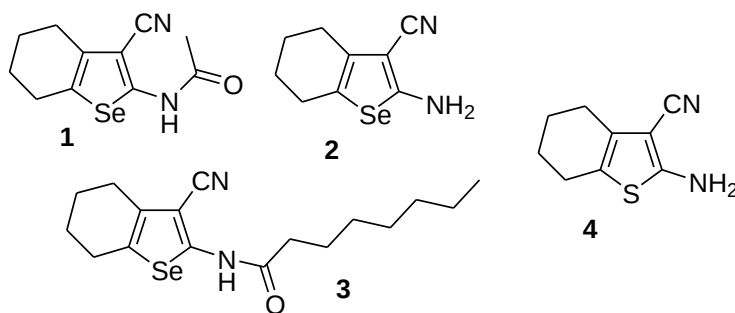


Рис. Молекулярные структуры исследуемых прекурсоров.

Выявлены закономерности влияния молекулярной структуры прекурсора селена и условий синтеза на характеристики полученных наночастиц. Показано, что инъекционный синтез закономерно приводит к более качественному материалу, что отражается в меньшей полуширине пиков люминесценции вследствие меньшего разброса частиц по размерам.

На пути к дальнейшему увеличению квантового выхода люминесценции был получен тиофен **4** — структурный аналог селенофена **2**, который был использован как источник серы в синтезе наночастиц типа градиентный сплав (в комбинации с прекурсорами кадмия и цинка). Получение в перспективе теллурофенового производного позволит распространить данный подход практически на все комбинации составов полупроводниковых наночастиц типа $A^{II}B^{VI}$.

Публикация содержит результаты исследований, проведенных по гранту Президента Украины по конкурсному проекту (Ф63/69-2016 от 15.07.2016) Государственного фонда фундаментальных исследований.

1. V. K. Klimov, *Nanocrystal quantum dots*. 2nd ed. (London–New York: CRC Press: 2010).
2. Al-A. Ameenah, *Quantum Dots—A Variety of New Applications* (Croatia: InTech: 2012).
3. J. Šibor and P. Pazdera, *Molecules*, **1**: 157 (1996).

Явища структурного впорядкування в напівпровідникових тринітридних наноструктурах та їх кореляція із локальними електричними параметрами

П.М. Литвин, Ю.І. Мазур, А.В. Кучук, О.Є. Беляєв

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Київ, Україна
plyt@isp.kiev.ua

Відомо, що в широкозонних напівпровідниках легування є складним завданням через значні енергії іонізації донорів та акцепторів [1, 2]. Часто ці енергії перевищують теплові енергії за кімнатної температури, що робить неможливим досягнення високої провідності при домішковому легуванні. Також провідність нелегованих шарів $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ зменшується із збільшенням вмісту Al [3, 4], що зумовлено збільшенням енергії зв'язку домішок в $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ з ростом x . Ефективним шляхом подолання цих обмежень і створення високоефективних приладів на основі структур GaN/AlGaIn є п'єзополяризаційна інженерія, де використовуються ефекти спонтанної та п'єзополяризації.

В роботі методами провідної атомно-силової мікроскопії (П-АСМ) та рентгенодифракційного аналізу показаний взаємозв'язок величини локальних деформаційних полів, контрольованих профілем концентрації Al, та величини струму розтікання вздовж шарів структури з різним вмістом Al, рис. ілюструє зміни величини струму, виміряні вздовж перерізу трьох шарової нелегрованої структури $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ з локальністю ~ 10 нм. Кожен з шарів містить градієнтне наростання та спадання x з максимальними значеннями 0,22, 0,27 та 0,32 (заштриховані області на рис., б) і відповідні максимальні деформації $2,9$, $3,5$ та $4,1 \cdot 10^{-3}$. Наскільки можна судити з доступних літературних даних, нами вперше прямим методом виміряні локальні розподіли провідності в градієнтних шарах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, зумовлені збільшенням як концентрації носіїв так і їх рухливості за рахунок ефекту п'єзо поляризаційного легування в спеціально нелегованій структурі з концентрацією електронів на рівні 10^{17} см^{-3} . Одержані розподіли якісно добре узгоджуються із модельними розрахунками, а незначні кількісні розбіжності зумовлені впливом дефектів в реальній структурі.

1. S.D. Carnevale and R.C. Myers, *Handbook of Nanomaterials Properties* (Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag: 2014).
2. C. Wood and D. Jena, *Polarization Effects in Semiconductors. From Ab Initio Theory to Device Applications* (Springer Science + Business Media–LLC: 2008).
3. M. Nakarmi, N. Nepal, J. Lin, and H. Jiang, *Applied Physics Letters*, **86**, No. 26: 261902 (2005).
4. J. Li, K. Nam, J. Lin, and H. Jiang, *Applied Physics Letters*, **79**, No. 20: 3245 (2001).

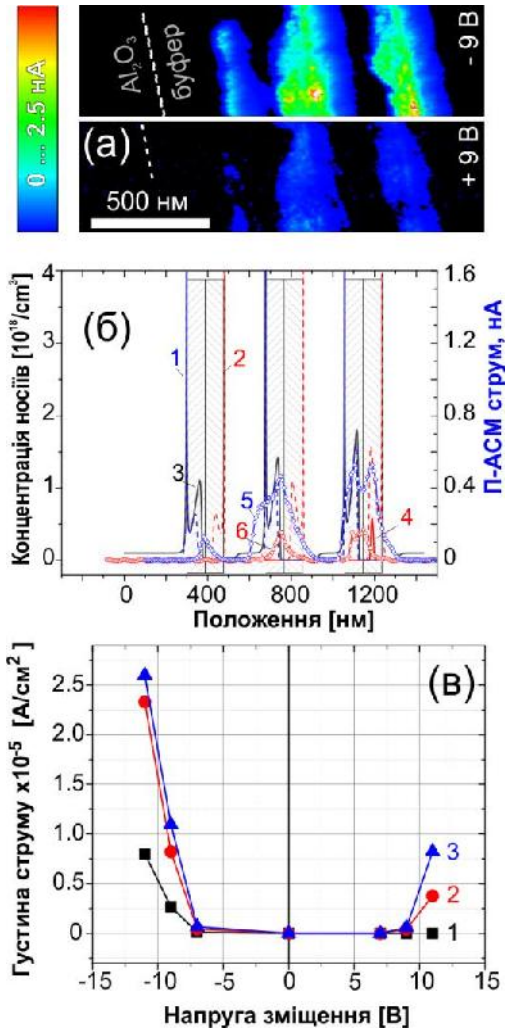


Рис. П-АСМ карти струму, одержані на перерізі багатошарової структури $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ при прямих і зворотніх напругах зміщення (а). (б) — розрахункові профілі густини електронів та дірок в ідеальній структурі та структурі n -типу з концентрацією носіїв 10^{17} см^{-3} криві 1, 2 та 3, 4, відповідно; профілі величини струму вздовж перерізу структури при прямому (крива 5) та зворотньому (крива 6, збільшено в 5 разів); (в) — усереднені максимальні значення густини струму в шарах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ при відповідних зміщеннях. Криві 1, 2 і 3 відповідають значенням x , які складають 0,22, 0,27 та 0,32.

Kinetic peculiarities of the matter transport during GeSi QDs formation under heteroepitaxial growth

S.S. Ponomaryov, V.O. Yukhymchuk, M.Ya. Valakh

V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine
s.s.ponomaryov@gmail.com

Arrays of the self-assembled GeSi quantum dots (QDs) have a great potential in various industries such as optoelectronics, lasers, photodetectors and computer engineering. Self-induced growth by heteroepitaxy under the Stranski–Krastanov growth mode is one of the most attractive ways of creating such objects due to producing of the huge homogeneous arrays of QDs. It should be noted that the study and understanding of the process formation of GeSi QDs have a fundamental importance from point of view of materials science and nanotechnology.

The physical phenomena, which involved in the formation of the QDs, are well-known and accurately described. The main problem of the understanding of QDs formation mechanisms lies in an incorrect assessment of priority or intensity of the flow of these phenomena. The knowledge of the QDs bulk composition distribution allows us to specify the physical processes that play a key role in the formation of these nanostructures.

The QD/substrate system is highly non-equilibrium at all stages of formation, which causes great difficulty for the theoretical description. Thus, there are many contradictory theories based on discrepant assumptions at the moment. Additional uncertainty is introduced by the experimental data obtained by different techniques, which indicate the different character of the elemental composition distribution in the bulk of the QD.

Thermodynamic models are based on the inhomogeneity of the elastic stress distribution in the bulk of the cluster. From geometric considerations follow that the core of QD is more stressed than the shell. It is clear from the thermodynamic point of view that the penetration of the atoms with smaller radius into the cluster core should lead to a decrease in the elastic stress. Thus, such a state is more energetically favourable. The course of the above-mentioned processes will be accompanied by the formation of Si-core surrounded by a Ge-shell.

Models with kinetic limitations consider kinetic abilities, geometry and capacity of sources, transport ways of the matter and sinks. Models with kinetic limitations confirm experimental data which indicate the presence of Ge-core and Si-shell.

In this work we used Scanning Auger Microscopy (SAM) as high local and direct technique for determining the bulk composition distribution of the single QDs [1]. By using this technique it was registered the presence of Ge-core surrounded by a Si-shell in single GeSi QDs. The Ge-core formation is caused by high kinetic abilities of surface and sub-surface transport ways of the matter and significant role of interdiffusion process. In our opinion, the kinetic abilities of the bulk diffusion are not enough for stress relaxation and Si-core formation under QDs growth conditions. From experimental data follow that in the course of interdiffusion Ge-core penetrates into Si-substrate while Ge-enriched rings are formed in the substrate under the base of QD.

1. S.S. Ponomaryov, V.O. Yuhymchuk, P.M. Lytvyn, and M.Ya Valakh, *Nanoscale Research Letters*, **11**: 103 (2016).

Фотолюмінісцентні властивості наноструктур Zn–ZnO типу «ядро–оболонка» при адсорбції газів

Ю.І. Венгрин¹, Д.І. Попович^{1,2}, А.С. Середницький¹

¹Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України, Львів, Україна

²Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна

popovych@iapmm.lviv.ua

Моніторинг навколишнього середовища та реєстрація активних газів є важливими пріоритетами світової політики, особливо для промислово високорозвинених регіонів, де велика небезпека викиду токсичних і вибухонебезпечних газів. Все це викликає потребу вдосконалення засобів вимірювання хімічного складу атмосферних середовищ та створення нових, більш ефективних і недорогих вимірювальних приладів. Загострюють цю проблему і зростаюча роль небезпеки тероризму зі застосуванням вибухонебезпечних і отруйних газових сумішей.

Дана робота спрямована на вирішення проблеми підвищення чутливості, швидкодії і селективності газочутливих матеріалів і газових сенсорів в цілому,

шляхом використання особливостей люмінесценції нанопорошкових окисних матеріалів та структур на їх основі типу «ядро–оболонка» в газах. Нами запропоновано як спосіб імпульсної лазерної реактивної технології одержання нанопорошкових окисних матеріалів [1, 2], так і застосування люмінесцентного методу для детектування адсорбованих газових частинок на нанопорошкових металооксидах [3]. Наносистеми типу «ядро–оболонка» зі заданим діаметром ядра і товщини зовнішньої оболонки дозволяють контролювати тип просторової локалізації носіїв заряду в оболонці і, відповідно, електричне поле усереднені наночастинки. Варіації електричного поля усередині системи «ядро–оболонка» з-за некомпенсованих областей заряду ведуть до зміни спектрального положення електронних переходів при адсорбції газів. У гетеросистемах «ядро–оболонка» процеси хемосорбції газових компонент визначають висоту енергетичного бар'єру для носіїв струму на гетеромежі нанокристалічної системи, що дало змогу спостерігати в них як аномально високий (> 1 порядку) квантовий вихід фотолюмінесценції (в т.ч. в газах) (рис.), так і високу селективність відгуку сигналу на рід газу. Встановлені особливості оптичного поглинання і люмінесценції наноструктур Zn–ZnO типу «ядро–оболонка» в залежності від розмірів ядра і товщини оболонки при адсорбції на їх поверхні газів.

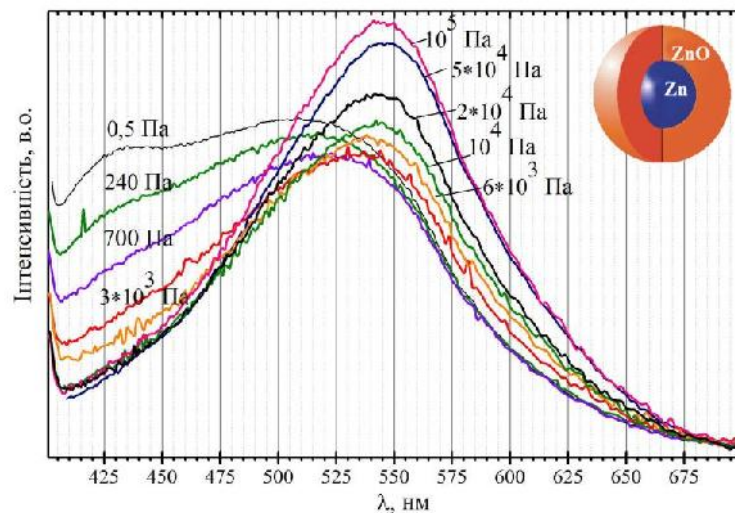


Рис. Спектри фотолюмінесценції структур нанопорошкового Zn–ZnO типу «ядро–оболонка» в залежності від тиску повітря.

1. V.V. Gafiyuk, B.K. Ostafiyuk, D.I. Popovych, I.D. Popovych, and A.S. Serednytski, *Applied Surface Science*, **257**, Iss. 20: 8396 (2011).
2. Б.К. Котлярчук, Д.І. Попович, А.С. Середницький, В.М. Жировецький, *Пат. України*, № 11169 (2005).
3. Р.В. Бовгира, В.М. Жировецький, Д.І. Попович, С.С. Савка, А.С. Середницький, *Пат. України*, № 05475 (2016).

Моделювання процесів формування наночастинок оксиду цинку методом молекулярної динаміки

Д.І. Попович^{1,2}, С.С. Савка¹, А.С. Середницький¹

¹Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України, Львів, Україна

²Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна

savka.stepan.92@gmail.com

Розвиток нанотехнологій привернув великий інтерес до вивчення властивостей наночастинок та їх синтезу. Як відомо, властивості наночастинок визначаються їхніми структурними особливостями, які в свою чергу являються результатом характерного росту наночастинки [1]. В роботі нами було детально проаналізовано процеси формування нанокластерів ZnO, а також їх форму і розміри методом молекулярної динаміки. Зміну основних параметрів системи від динаміки конденсації ми спостерігали задаючи різні початкові швидкості охолодження. Було встановлено, що групування атомів в нанокластери здійснюється доволі активно в перші моменти часу і супроводжується утворенням значної кількості наночастинок. У наступні моменти часу спостерігалась конденсація вже сформованих нанооб'єктів, що супроводжувалось поступовим зменшенням кількості наночастинок і збільшення їх розмірів. Процеси конденсації атомів з високотемпературного газового середовища поділяються на декілька етапів: нуклеація, поверхневий ріст, агрегація і коагуляція, коалесценція і агломерація. Під час нуклеації відбувається об'єднання вільних атомів в невеликі частинки, в так званні димери і тримери, що призводить до різкого збільшення частинок в системі. При подальшому відводі тепла невеликі кластерні фрагменти починають формувати рідкі краплі з розмірами в декілька десятків атомів. В результаті спонтанних процесів зіткнень даних крапель вже до 0,5 нс від початку моделювання утворюються масивні аморфоподібні кластерні агрегації. Наступним етапом після високотемпературної нуклеації є процес поверхневого росту і коагуляції. При поверхневому рості одиничні атоми, димери чи тримери газової фази приєднуються до поверхні кластера, викликаючи його поступовий ріст. При цьому також можливий зворотній процес — випаровування одиничних атомів з поверхні нанокластера, але в основному він спостерігався в незначній кількості. Це спричинено інтенсивним відводом тепла, а водночас зменшенням енергії кожного атома, яка потрібна для подолання потенціального бар'єру, щоб вирватися з поверхні кластера. Останнім етапом у формуванні кластерів є процеси зіткнення окремих вже сформованих кластерів між собою за сценарієм агломерації або коалесценції. При агломерації кластери об'єднуються практично без змін своєї початкової форми. Тобто результатом агломерації будуть нанооб'єкти різної форми, відмінної від сферичної. При коалесценції наночастинки сплавляються один з одним, і утворюють єдину частинку з формою відмінною від тієї, яка була в нанокластерів до зіткнення. Такий механізм можливий на не дуже пізніх стадіях синтезу, коли температура є ще достатньою для того, щоб нанокластери знаходилися в рідкому стані. Але через досить швидкий відвід тепла, в камері синтезу відбувається швидке зменшення температури, наслідком якого основним сценарієм стає агломерація. Тобто, при малих швидкостях охолодження кінцеві форми наночастинок набувають різної форми, а при більших — кластери в основному мають сферичну форму, що і спостерігалось нами на експерименті [2], в подальшому можлива незначна зміна форми нанокластерів в результаті зміни положення окремих атомів. Отож, форма новоутворених об'єктів напряму залежить від механізму кінцевого етапу формування, а, отже, і від швидкості охолодження.

1. V.V. Gafiyuchuk, B.K. Ostafiyuchuk, D.I. Popovych, I.D. Popovych, and A.S. Serednytski, *Applied Surface Science*, **257**, Iss. 20: 8396 (2011).
2. Б.К. Остафійчук, В.М. Жировецький, Б.К. Котлярчук, М.І. Мойса, Д.І. Попович, А.С. Середницький, *Фізика і хімія твердого тіла*, **9**, №4: 728 (2008).

Высокотемпературная сверхтекучесть в двухслойных электрон-дырочных наноструктурах

С.И. Шевченко¹, Д.В. Филь²

¹Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины, Харьков, Украина

²Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, Украина
shevchenko@ilt.kharkov.ua

Явление сверхтекучести в двухслойных системах со спариванием пространственно разделённых электронов и дырок было предсказано 40 лет назад в работах [1, 2]. За прошедшие годы можно выделить четыре этапа исследования этого явления. На первом этапе исследование выполнялось по методу, аналогичному методу БКШ. На втором этапе изучалась возможность спаривания и сверхтекучести в двухслойных системах с одинаковым типом проводимости в сильных магнитных полях [3]. Этот этап можно считать наиболее продуктивным, поскольку теоретические и экспериментальные исследования дополняли друг друга, и было получено несколько неожиданных результатов, например, наличие электрического заряда у планарных вихрей [4]. Третий этап связан с использованием графеновых наноструктур. Для двухслойных графеновых структур предсказывалась возможность сверхтекучести при комнатной температуре [5] (позже это предсказание было подвергнуто сомнению [6]). К четвёртому этапу можно отнести исследование этого явления в тонких пластинах топологических изоляторов [7], в которых объем играет роль изолирующей прослойки между проводящими поверхностными слоями.

Важной проблемой всегда является температура сверхтекучего перехода и факторы, влияющие на её повышение. Во всех перечисленных выше случаях речь шла о системах, в которых размер пар значительно больше расстояния между парами. В этих системах температура перехода в сверхтекучее состояние не превышает нескольких кельвинов. В настоящем докладе представлены результаты исследования [8] систем с электрон-дырочным спариванием пространственно разделённых носителей, в случае, когда размер пары меньше расстояния между парами (эти системы мы называем разреженными). Показано, что в таких системах можно достичь температуру сверхтекучего перехода порядка 100 К.

Изучено влияние расстояния d между проводящими слоями на возможность сверхтекучего перехода. Показано, что существует некоторый оптимальный диапазон d , в котором такой переход возможен. Вне этого диапазона, при малых d , в системе образуются биэкситоны и, возможно, электрон-дырочные капли, а при больших d должен происходить переход в состояние типа вигнеровского кристалла. Изучено влияние примесей на температуру перехода и показано, что в отличие от случая БКШ-спаривания электронов и дырок, в разреженной системе влияние примесей остаётся малым, пока плотность примесей меньше плотности носителей.

1. С.И. Шевченко, *ФНТ*, **2**, № 4: 505 (1976).
2. Ю.Е. Лозовик, В.И. Юдсон, *ЖЭТФ*, **71**, № 2: 738 (1976).
3. J.P. Eisenstein and A.H. MacDonald, *Nature*, **432**, No. 7018: 691 (2004).
4. K. Moon, H. Mori, K. Yang, S.M. Girvin, A.H. MacDonald, L. Zheng, D. Yoshioka, and S.C. Zhang, *Phys. Rev. B*, **51**, No. 8: 5138 (1995).
5. H. Min, R. Bistritzer, J.-J. Su, and A.H. MacDonald, *Phys. Rev. B*, **78**, No. 12: 121401(R) (2008).
6. M.Y. Kharitonov and K. B. Efetov, *Phys. Rev. B*, **78**, 24: 241401(R) (2008).
7. B. Seradjeh, J. E. Moore, and M. Franz, *Phys. Rev. Lett.*, **103**, No. 6: 066402 (2009).
8. Д.В. Филь, С.И. Шевченко, *ФНТ*, **42**, № 9: 1013 (2016).

Секція 5

Вуглецеві наноматеріали

Вуглецеві нановолокна як наповнювачі полімерів

Н.А. Гаврилюк

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ, Україна
n_afanasiyivna@ukr.net

Нановуглецеві структури є передовим та багатообіцяючим напрямом розвитку нанотехнологій, який забезпечить дематеріалізацію виробництва та якісне зменшення енерго- та ресурсоемності [1]. Вуглецеві наноматеріали перспективні для використання в якості підсилюючої фази в полімерних композитних структурах, оскільки при поєднанні з полімерами утворюють наноструктурну матрицю, яка посилює властивості обох компонентів. Загальне виробництво армованих полімерних композиційних матеріалів, залежить не тільки від властивостей окремих компонентів, але і від взаємодії між наповнювачем і полімерною матрицею на контактних поверхнях. Фізичні, механічні властивості і навіть хімічний склад міжфазної області відрізняються від об'ємної полімерної матриці.

Вуглецеві каркасні наноструктури — це нові алотропні форми вуглецю, які складаються з однакових атомів, проте мають різні властивості зумовлені типом зв'язку між атомами вуглецю і своєю, властиву кожній речовині, кристалічну ґратку. Утворені вуглецеві наноструктури є матеріалами з великим потенціалом практичного застосування, для виробництва полімерних композиційних матеріалів, особливо вуглецеві нановолокна.

Метою роботи було проаналізувати досягнення в області створення нанокомпозитів полімер/вуглецеві нановолокна (вуглецеві нанотрубки та графенові волокна). Узагальнити основні методи їх одержання, фізико-хімічні властивості та вплив таких факторів як якість, дисперсність та стан поверхні нанонаповнювача. Проаналізувати фундаментальні та прикладні дослідження, і можливі напрямки подальшого вивчення нанокомпозитів високої продуктивності з метою підвищення ефективності їх використання в складі полімерних композитних матеріалів. Накопичена кількість даних про методи синтезу та властивості нанокомпозитів з поліпшеними експлуатаційними характеристиками свідчать про безумовний позитивний вплив вуглецевих волокон на конструкційні та функціональні властивості нанокомпозитів.

Відмінні механічні властивості ВНТ в поєднанні з унікальними транспортними властивостями, поряд з іншими мультифункціональними характеристиками, надають величезний потенціал для застосувань полімерних нанокомпозитів, наповнених ВНТ. Хоча проведено численні дослідження, присвячені розробці полімерних нанокомпозитів, наповнених ВНТ, для різних цілей, їх застосування в реальних продуктах все ще перебуває на ранній стадії реалізації [2].

Гнучкі, довжиною кілька метрів графенові волокна (нитки) з підвищеною міцністю і широкими функціональними можливостями вченим вдалося створити за рахунок використання процесу мокрого прядіння, з нанорозмірних пластівців оксиду графена. Легкорозчинний оксид графена шляхом хімічного відновлення можна знову перетворити у графен і у результаті на виході утворюються довгі гнучкі графенові волокна [3].

Технологія масового виробництва дешевого графенового волокна відкриває широкі перспективи для їхнього застосування у промисловості: від виготовлення «розумного» одягу та надміцних бронежилетів до розробки сонячних панелей і інших вузлів космічних апаратів. Створені композити можуть забезпечити одержання нових технологічних та конструкційних матеріалів з недосяжними на сьогодні властивостями.

1. М.В. Ковальчук, *Наука та інновації*, **4**, № 1: 5 (2008).
2. Н.А. Гаврилюк, Г.П. Приходько, М.Т. Картель, *Поверхность*, **6**, № 21: 206 (2014).
3. Z. Xu and C. Gao, *Materials Today*, **18**, No. 9: 480 (2015).

Формування нових оптичних та електронних властивостей наноструктур з рідкісноземельними включеннями під дією високого тиску та лазерного опромінення

**Ю.Г. Пашкевич¹, А.М. Прудніков¹, К.В. Ламонова¹, Р.Ю. Бабкін¹, О.Г. Вягін²,
О.С. Горностаєва³, В.С. Уваров¹, М.І. Пасько⁴**

¹Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України, Київ, Україна

²Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, Харків, Україна

³Донецький національний університет, Вінниця, Україна

⁴Донецький національний медичний університет, Краматорськ, Україна

yu.pashkevich@gmail.com

В доповіді підсумовано результати досліджень серії зразків наноструктурованих вуглецево-азотних плівок, синтезованих методом реактивного магнетронного розпорошення графітної мішені в атмосфері чистого азоту, а також в суміші азоту з киснем або аргоном. Плівки нітриду вуглецю CN_x вирощувалися при різних параметрах низькотемпературної магнетронної плазми (потужність, катодний струм, тиск, концентрація компонентів плазми, температура підкладки, відстань від підкладки до катода та ін.). За допомогою сканувальної електронної мікроскопії та оптичної спектроскопії побудовано фазову діаграму «різновиди наноструктурованих плівок–умови росту». Вперше виявлено *дві нові фази — діамантоподібні та наноколонарні структури*. Методом оптичної спектроскопії, встановлено характерні смуги поглинання для основних наноструктур плівок нітриду вуглецю CN_x . Аналіз цих результатів уможливив визначити оптимальні параметри низькотемпературної плазми для формування нанокластерів CN_x .

За допомогою спектрів оптичного поглинання вивчено вплив тиску та лазерного опромінення на фуллереноподібні плівки нітриду вуглецю з домішками ніклю. Виявлено, що в області тиску 1,2 ГПа при зміні інтенсивності імпульсного лазерного опромінення в оптичних спектрах спостерігається *електронний перехід типу метал–діелектрик*, що проявляється в збільшенні енергії краю оптичного поглинання. Подальше збільшення тиску приводить до зсуву краю оптичного поглинання з баричним коефіцієнтом — 2,7 меВ/ГПа. Після зменшення прикладеного тиску до нормального плівка залишається незруйнованою, проте її стан з непрозорого чорного кольору перетворюється на прозорий.

В рамках проекту синтезовано гібридні наноструктуровані нітрид-вуглецеві плівки з домішками рідкісноземельного Eu^{3+} на підкладках з покривного скла та гадоліній-галієвого гранату. В якості мішені для першого типу підкладки застосовувався хлорид європію $EuCl_3$, для другого — оксид європію Eu_2O_3 . Дослідження спектрів люмінесценції, поглинання та розсіяння світла виявили, що плівки з європієм на скляній підкладці з концентрацією 4,5 ат.% та 10 ат.% демонструють люмінесценцію із спектром характерним для сполуки $EuCl_3$, але із частотним зсувом, який залежить від стартової концентрації рідкісноземельного допantu. Використовуючи спектр люмінесценції референтної сполуки $EuCl_3$, визначено значення частотних зсувів та проаналізовано причини модифікації спектрів наноструктурованих об'єктів. Встановлено, що більша частина комплексів $[EuCl_9]^{6-}$ в плівках задіяна в хімічному зв'язку з нітрид-вуглецевою матрицею CN_x . Це проявляється в додатковому екрануванні іонів хлору з боку іонів азоту, вуглецю і, навіть, кисню й, таким чином, опосередкованому зміні ступеня ковалентності зв'язку « $Eu^{3+}-Cl^{1-}$ », внаслідок чого виникає характерний зсув енергії синглета 16960 см^{-1} $EuCl_3$ в область високих енергій. Доведено, що частина комплексів $[EuCl_9]^{6-}$ має дефекти на зразок вакансій. Але загальна частка комплексів з вакансіями є незначною, та може бути добре ідентифікованою лише в плівках з високою концентрацією європію.

Роботу підтримано грантом № 53/16-Н програми фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій».

Углеродные многослойные сфероидальные нанокластеры: особенности структуры и химмотологические свойства в составе этанольных моторных топлив

Е.В. Полункин, В.С. Пилявский, Т.М. Каменева, Е.В. Шелудько

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Киев, Украина

В последние годы в связи с ужесточением экологических требований актуальна проблема перевода эксплуатации автотранспортных средств в экополисах и густонаселённых городах на использование альтернативных моторных топлив, в частности, этанольного топлива из возобновляемого растительного сырья.

Однако, этанольные моторные топлива нестойки к окислению атмосферным кислородом при хранении, коррозионно агрессивны к цветным металлам и сплавам, а также имеют низкие противоизносные свойства. Из-за ухудшенных химмотологических свойств этанольных моторных топлив снижается ресурс деталей автомобильных двигателей, в первую очередь, топливной аппаратуры. Попытки использования известных противоизносных присадок к смазочным материалам показали их слабую эффективность в таких полярных жидких средах как биобензины.

Нами исследовано влияние различных экзомодифицированных фуллеренов C_{60} на химмотологические свойства (стабильность к окислению, антикоррозионные, противоизносные) этанольных топлив и показана перспективность применения фуллеренов и их более доступных аналогов на основе углеродных многослойных сфероидальных нанокластеров — *фуллероидов* в качестве полифункциональных присадок для улучшения антиокислительной стабильности, антикоррозионных и противоизносных свойств этанольных моторных топлив.

Углеродные сфероидальные нанокластеры получали электродуговым разрядом в газовой смеси пропан-бутан. Методом атомно-силовой микроскопии оценены размеры синтезированных нанокластеров и методом динамического когерентного рассеяния света измерен размер областей когерентного рассеяния (ОКР) в различных растворителях с сольватированными углеродными нанокластерами.

Выявлено, что размеры нанокластеров в исходном состоянии находятся в диапазоне 2–20 нм, а в растворах размер ОКР в зависимости от растворителя составляет 100–1000 нм.

Полученные результаты объяснены локальным ориентационным упорядочением молекул дисперсионной среды вокруг поляризованных сфероидальных нанокластеров с образованием доменной структуры жидкости. Проведена теоретическая оценка размеров доменов и количества сольватированных молекул в одном домене.

Волюмометрическим методом исследовано влияние микродоз синтезированных углеродных многослойных нанокластеров на кинетику свободно-радикального окисления спиртов и углеводородов. Показана возможность использования таких продуктов в качестве ингибиторов-антидетонаторов процессов окисления. Трибологическими испытаниями выявлено улучшение противоизносных свойств ряда жидких моторных топлив разного состава при внесении в них синтезированных углеродных нанокластеров.

Влияние углеродных сфероидальных нанокластеров на свободно-радикальное окисление маловязких жидких топлив молекулярным кислородом, их антикоррозионные и противоизносные свойства объяснено с позиций ориентационного упорядочения молекул жидкой фазы вокруг наночастиц с образованием локальных микрогетерогенных областей в растворах.

Структурні перетворення фуллереноподібних плівок нітриду вуглецю з домішками нікелю під тиском та імпульсним лазерним опромінюванням

А.М. Прудніков¹, Ю.Г. Пашкевич¹, М.І. Пасько²

¹Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України, Київ, Україна

²Донецький національний медичний університет, Краматорськ, Україна
prudnikova.larisa@yandex.ru

Синтез надшкілних фаз вуглецевих матеріалів при високому тиску завжди привертав увагу дослідників. Так справжньою подією фізики надпровідників став синтез при високому тиску надпровідного алмазу, легованого бором [1]. Виключні механічні та теплові властивості алмазу поряд з досить високими значеннями температури надпровідного переходу $T_c \sim 7$ К і верхнього критичного поля ~ 5 Тл роблять надпровідний алмаз перспективним матеріалом для електроніки майбутнього. В останні роки також активно досліджуються фазові переходи під тиском у нових метастабільних вуглецевих модифікаціях — нітриди вуглецю, фуллерити C_{60} і карбіни [2]. На шляху трансформації в алмаз ці вуглецеві стану відчують ряд перетворень в проміжні по енергії форми вуглецю.

У даній роботі, спираючись на досвід отримання магнетронним способом наноструктурних плівок нітриду вуглецю, ми пропонуємо інший підхід до проблеми. Плануємо синтезувати надшкілні фази нітриду вуглецю при високому тиску та лазерному опроміненні, використовуючи наноструктурні компоненти наноклонарного та фуллереноподібного нітриду вуглецю. Ця технологія, що не потребує надвисоких тисків та надвисоких температур, відкриває шлях до створення прозорих та надтвердих об'ємних матеріалів, плівок та покриттів.

Методом реактивного магнетронного розпилення гібридної мішені в атмосфері азоту були вирощені фуллереноподібні плівки нітриду вуглецю CN_x . На основі цих плівок одержані багаточарові фуллереноподібні $CN_x/NiN_x/CN_x$ прекурсори, що складаються з фуллереноподібних структур CN_x з характерним розміром $\sim 200\text{--}400$ нм (концентрація азоту до 25%) і глобулярних NiN_x (каталізатор) з розміром елементів $\sim 10\text{--}30$ нм.

Структурні перетворення фуллереноподібного нітриду вуглецю з домішками нікелю вивчали при імпульсному лазерному (лазер ЛТІ-701) відпалі ($T_i \leq 800$ К при тривалості імпульсу 100 нс) в апараті високого тиску з сапфіровими ковадлами. По спектрах оптичного поглинання в багаточарових плівках $CN_x/NiN_x/CN_x$ вивчено поведінку краю оптичного поглинання при зміні тиску 0,7–2,1 ГПа і інтенсивності лазерного опромінення $I = 100\text{--}300$ мВт. В фуллереноподібній плівці нітриду вуглецю с домішками нікелю в області тиску 1,2 ГПа при зміні інтенсивності імпульсного лазерного опромінення в оптичних спектрах спостерігається *електронний перехід типу метал–діелектрик*, що виявляється в збільшенні енергії краю оптичного поглинання. Після зняття прикладеного тиску плівка залишається при нормальному тиску незруйнованою, проте замість непрозорої, чорного кольору, перетворюється на прозору.

Роботу підтримано грантом № 53/16-Н цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій»

1. Е.А. Ekimov, *Nature*, **428**: 542 (2004).
2. В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин, С.В. Попова, С.К. Бейлисс и др., *Письма в ЖЭТФ*, **76**: 805 (2002).

Структурні та оптичні властивості фуллереноподібних плівок нітриду вуглецю з домішками європію

А.М. Прудніков¹, Ю.Г. Пашкевич¹, О.Г. Вягін², М.І. Пасько³

¹Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України, Київ, Україна

²Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, Харків, Україна

³Донецький національний медичний університет, Краматорськ, Україна
prudnikova.larisa@yandex.ru

Метастабільні наноколонарні та фуллереноподібні нітриди вуглецеві (CN_x) матеріали завдяки унікальній комбінації фізичних властивостей мають широкий спектр використання як тверді, хімічно стійкі та оптично прозорі плівкові та керамічні матеріали. Важливим практичним значенням роботи є нова технологія отримання на основі фуллереноподібного та наноколонарного нітриду вуглецю з домішками рідкісноземельних іонів нанокристалічної структури для різноманітного типу люмінофорів та низьковольтних катодолюмінесцентних пристроїв.

Використання рідкісноземельних іонів в якості зондів дозволяє з допомогою моделювання спектрів отримати інформацію про кристалічне оточення рідкоземельного іону. З одного боку оптичні спектри таких іонів характеризуються вузькими лініями, типовими для даного іону, а з іншого боку щеплення цих ліній є дуже чутливим до кристалічного поля лігандного оточення.

В роботі приведені експериментальні результати досліджень серії наноструктурних вуглецево-азотних з домішками європію плівок, синтезованих методом реактивного магнетронного розпилювання гібридної графітної мішені в атмосфері чистого азоту, а також в суміші азоту з киснем або аргонном. Плівки нітриду вуглецю $CN_x:Eu$ вирощували при різних параметрах низькотемпературної магнетронної плазми (потужність, катодний струм, тиск, концентрація компонентів плазми, температура підкладки, відстань від підкладки до катода та ін.) та з різною концентрацією європію.

Вирощені наноструктурні гібридні нітрид вуглецеві плівки з домішками рідкісноземельного елементу європію на двох типах підкладок з покривного скла та гадоліній-галієвого гранату. В якості рідкісноземельної мішені для першого типу підкладки застосовувалася сполука $EuCl_3$, а для другого типу підкладки — сполука Eu_2O_3 .

В зразках $CN_x:Eu_2O_3$ ні полос поглинання, ні фотолюмінесценції іонів Eu^{3+} не спостерігалось (при концентрації європію від 2 до 10 ат.%). Температурний відпал в атмосфері приводив лише до газифікації плівок, так як при цих температурах отримується газоподібний ціаноген C_2N_2 . Плівки $CN_x:EuCl_3$ на скляних підкладках з концентрацією 4,5 ат.% та 10 ат.% демонструють люмінесценцію із спектром характерним для $EuCl_3$ але із частотним зсувом, залежним від стартової концентрації рідкоземельного допantu. В області переходів $^5D_0-^7F_4$, $^5D_0-^7F_2$ та $^5D_0-^7F_1$ спектри зразків мають явні відмінності у розщепленні та інтенсивності спектральних ліній, як між собою, так і порівняно з $EuCl_3$. Це свідчить про те, що європій в плівках не залишається у вигляді $EuCl_3$, а займає якісь інші різні положення, на поверхні чи всередині наноструктур нітриду вуглецю.

Методами сканувальної електронної мікроскопії, атомної силової мікроскопії та рентгенівського кількісного аналізу досліджено серії зразків фуллереноподібних $CN_x:EuCl_3$ плівок. Аналіз цих результатів дав можливість визначити оптимальні параметри низькотемпературної плазми для формування в плазмі нанокластерів $CN_x:Eu$ розмірами від 10 до 15 нм.

Роботу підтримано грантом № 53/16-Н цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій».

Электронные и колебательные свойства графеновых наноструктур с локальными и протяжёнными дефектами

И.А. Господарев, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев

Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины, Харьков, Украина
syrkin@ilt.kharkov.ua

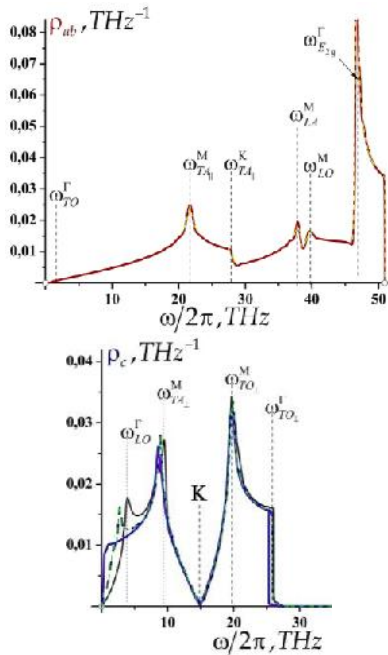


Рис. 1. Фононные спектральные плотности, соответствующие атомным смещениям вдоль различных направлений атомов графита, биграфена и триграфена.

особенно при энергиях вблизи фермиевского уровня. Острые резонансные максимумы на LDOS отдельных атомов сочетаются с характерным для полупроводников с конечной шириной энергетической щели видом LDOS их ближайших соседей.

Изучены вклады изгибных и крутильных колебаний в фононные спектры графеновых нанотрубок. Объяснены экспериментальные данные по тепловому расширению графеновых нанотрубок в радиальном направлении [4].

На основе предложенной нами ранее модели кристаллической решётки графита с определением силовых констант из хорошо апробированных экспериментальных данных и релаксации этих констант при образовании сверхтонких графеновых наноплёнок (биграфена и триграфена) [1], рассчитаны фононные локальные спектральные плотности, соответствующие смещениям отдельных атомов вдоль различных кристаллографических направлений. Показано, что при частотах выше 1–3 ТГц, спектральные плотности имеют вид характерный для двумерных систем. Причём спектральная плотность, соответствующая смещениям, нормальным к слоям смещениям имеет вид характерный для скалярной модели решётке графена, то есть имеет особенность, аналогичную V-образной дираковской особенности на электронной плотности состояний графена (см. рис. 1).

В приближении сильной связи рассчитаны локальные плотности электронных состояний (LDOS) тонких графеновых плёнок с дефектами, как локальными (вакансия и группы вакансий [2]), так и с протяжёнными (ступенька на поверхности [3]; см. рис. 2). Обнаружена сильная неоднородность состояний,

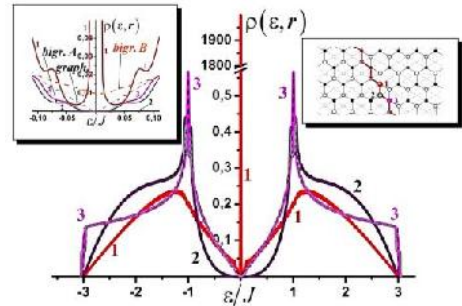


Рис. 2. LDOS атомов, расположенных вблизи ступеньки 'zig-zag' A на поверхности биграфена (номера атомов и цвета соответствуют номерам и цветам кривых их LDOS); в левых верхних углах каждого фрагмента в увеличенном масштабе представлены участки соответствующих LDOS вблизи ϵ_F .

1. И.А. Господарев, В.В. Еременко, К.В. Кравченко, В.А. Сиренко, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *ФНТ*, **36**, № 4: 436 (2010).
2. V.V. Eremenko, V.A. Sirenko, I.A. Gospodarev, E.S. Syrkin, S.B. Feodosyev, I.S. Bondar, and K.A. Minakova, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, **1**, No. 2: 167 (2016).
3. V.V. Eremenko, V.A. Sirenko, I.A. Gospodarev, E.S. Syrkin, S.B. Feodosyev, and I.S. Bondar, *ФНТ*, **42**, № 2: 134 (2016).
4. В.В. Еременко, А.Ф. Сиренко, В.А. Сиренко, А.В. Долбин, И.А. Господарев, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, И.С. Бондарь, *ФНТ*, **42**, № 5: 513 (2016).

Влияние температуры восстановления оксида графена на кинетику низкотемпературной сорбции ^4He

**М.В. Хлыстюк¹, А.В. Долбин¹, В.Б. Есельсон¹, В.Г. Гаврилко¹,
Н.А. Винников¹, Р.М. Баснукаева¹, I. Maluenda², W.K. Maser², A.M. Benito²**

¹Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины, Харьков, Украина

²Instituto de Carboquímica, Zaragoza, Spain

khlistyuk@ilt.kharkov.ua

В температурном интервале 1,5–20 К была исследована кинетика сорбции и последующей десорбции гелия исходным оксидом графита и термически восстановленными образцами оксида графена [1,2] (температуры восстановления 200, 300, 500, 700 и 900°C). Временные зависимости изменения давления при сорбции либо десорбции ^4He образцами хорошо описывались экспоненциальной функцией с одним параметром. Для всех исследованных образцов наблюдалось увеличение времён сорбции ^4He при понижении температуры от 20 К до 11–12 К, что характерно для термически активированной диффузии. При температуре ниже 5 К для образцов GtO и TRGO-200 характеристические времена сорбции ^4He слабо зависели от температуры, что может быть объяснено преобладанием туннельного механизма диффузии над термоактивационным. Для образцов оксида графена, термически восстановленных при более высокой температуре (TRGO-300, TRGO-500, TRGO-700 и TRGO-900) [3] ниже 5 К наблюдалось увеличение характеристических времён с понижением температуры, что можно объяснить образованием дефектов углеродных плоскостей при удалении кислородосодержащих групп, а также локальным увеличением препятствующих диффузии потенциальных барьеров в местах дефектов. Аномальное поведение коэффициентов диффузии ^4He при температуре ниже 5 К для образцов TRGO-300, TRGO-500, TRGO-700 и TRGO-900 возможно объясняется переходом примесных атомов ^4He в состояние двумерной квантовой жидкости.

Были выполнены оценки энергии активации диффузии ^4He в исходном и термически обработанных образцах. Энергия активации диффузии ^4He для обработанного при 200 С образца уменьшается по сравнению с исходным оксидом графита в 2,9 раза вследствие разделения листов оксида графита при испарении интеркалированной между углеродными плоскостями воды. Термическая обработка образцов оксида графита выше 200 С обуславливает два конкурирующие процесса, определяющие немонотонный характер зависимости E_a от температуры термической обработки — восстановление графитовой углеродной структуры, увеличивающее энергию активации, и образование дефектов, снижающее энергию активации за счёт открытия дополнительных участков поверхности и путей для сорбции.

1. A.K. Geim and K.S. Novoselov, *Nat. Mater.*, **6**, No. 3: 183 (2007).
2. M.D. Stoller, S.J. Park, Y. Zhu, J. An, and R.S.H. Ruoff, *Nano Lett.*, **8**: 3498 (2008).
3. W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci, and P.M. Ajayan, *Nature Chemistry*, **1**: 403 (2009); DOI: 10.1038/NCHEM.281.

Amorphous carbon films: preparation, structure and properties

O.M. Kutsay, S.P. Starik, V.Yu. Gorohov, V.M. Tkach,
O.G. Gontar, V.V. Garashchenko, A.P. Shapovalov

Institute for Superhard Materials, N.A.S. of Ukraine, Kiev, Ukraine
shapovalovap@mail.ru

Diamond-like carbon films, metastable amorphous hydrogenated or non-hydrogenated allotropic forms of carbon can be deposited at relatively low temperatures by different techniques using a large variety of possible precursors and can be modified by incorporation of wide range of different chemical elements. The diversity of carbon film deposition methods provides the flexibility to tailor their properties according to potential application. The historical beginning of the carbon films chronology starts from P. DeWilde, A. Thenard and C.R. Hebd publications in 1874. The authors have shown a hard film formation at an electrical discharge in hydrocarbon vapour. Now, such films can be classified as the hydrogenated amorphous carbon films enriched with oxygen. Thus today, the carbon film celebrates 142th anniversary. During long time, the carbon films were regarding as the useless surface pollutions. For the first time their useful practical application was considered in the 1960th years of last century. The polymer-like amorphous carbon films have been used as the dielectric layers in electronic devices. It is important to note, that by the chemical vapour deposition (CVD) technologies can be always deposited hydrogenated carbon (a-C:H) film only. But initially for the physical vapour deposition (PVD) technology it is a hydrogen-free amorphous carbon (a-C) film producing. The first PVD a-C films were deposited and reported by S. Aisenberg and R. Chabot (USA) in 1971 by a carbon ion beam accelerated to a negatively biased substrate. They give designation 'diamond-like' for the carbon film due to its properties that stack up to those of diamond: high hardness, high wear resistance, low friction coefficient, chemical inertness, high electrical resistivity and IR optical transparency. From this moment the interest to such films grows in a huge degree. The diamond-like properties of the films have stimulated a lot of research on their deposition and characterization, and on the development of possible applications. The special place in a carbon film family occupies a tetrahedral amorphous carbon (ta-C) film with more than 80% of tetrahedral carbon bonds. In relation with above it is important to recollect I.I. Aksenov et al. (Ukraine) pioneer work in 1978. For the first time they report about the tetrahedral carbon film deposition by the filtered cathodic vacuum arc (FCVA) plasma beams. Thus we can claim today that the properties of amorphous carbon films cover a wide range of values between those of diamond, graphite and hydrocarbon polymers.

By the own experience in the carbon CVD and PVD coating technology [1–7] the nowadays and possible future of amorphous carbon film practical applications will be critically analysed.

1. N.V. Novikov, A.G. Gontar, S.I. Khandozhko et al., *Diamond Rel. Mater.*, **9**, No. 3: 792 (2000).
2. L.A. Romanko, A.G. Gontar, A.M. Kutsay et al., *Diamond Rel. Mater.*, **9**, No. 3: 801 (2000).
3. O.M. Kutsay, A.G. Gontar, N.V. Novikov et al., *Diamond Rel. Mater.*, **10**, No. 9: 1846 (2001).
4. O. Kutsay, I. Bello, Lifshitz et al., *Diamond Rel. Mater.*, **12**, No. 10: 2051 (2003).
5. W.Y. Luk, O. Kutsay, I. Bello et al., *Diamond Rel. Mater.*, **13**, No. 4: 1427 (2004).
6. O. Kutsay, O. Loginova, A. Gontar et al., *Diamond Rel. Mater.*, **17**, No. 7: 1689 (2008).
7. I.M. Fodchuk, V.M. Tkach, V.G. Ralchenko et al., *Diamond Rel. Mater.*, **19**, No. 5: 409 (2010).

Синтез, властивості та застосування функціоналізованих вуглецевих наноструктур

Н.Д. Щербань, С.М. Філоненко

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, Київ, Україна
nataliyalisenko@ukr.net

Матричною та об'ємною карбонізацією сахарози в присутності борної кислоти одержано просторово впорядковані борвмісні вуглецеві сорбенти, що володіють високими адсорбційними характеристиками ($S_{\text{вгт}}$ до $870 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}}$ до $1,2 \text{ см}^3/\text{г}$) та значним вмістом бору ($1,0\text{--}1,5\%$ ваг.). Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) встановлено, що гетероатоми бору входять до складу вуглецевого каркасу у формі груп зі зв'язками В–О та В–С. На основі аналізу $\text{B}1s$ РФЕС-спектрів одержаних борвмісних зразків виявлено, що співвідношення кількості бору, зв'язаного з атомами вуглецю та кисню відповідно становить 1:2. Тестування одержаних В-вмісних вуглецевих мікро- та мезопористих зразків як елементів суперконденсаторів показало, що гравіметрична ємність синтезованих зразків досягає 300 Ф/г . Ємність таких конденсаторів зумовлена не лише ємністю подвійного електричного шару, але також значною мірою збільшується через наявність поверхневих реакційноздатних груп (зокрема, очевидно, груп зі зв'язками В–О), які можуть вступати в окисно-відновні процеси. Показано, що одержані зразки є стабільними при повторних циклах заряду–розряду. Одержані В-вмісні вуглецеві зразки характеризуються високими значеннями гравіметричної та міжфазної ємності, порівняно зі зразками без бору, які є електрохімічно неактивними. Міжфазна ємність борвмісних вуглецевих зразків становить $0,18$ та $0,36 \text{ Ф м}^{-2}$ для мезо- та мікропористих вуглецевих матеріалів відповідно.

Методом матричної та об'ємної карбонізації сахарози в присутності меламіну або сечовини одержано мезо- та мікропористі N-вмісні вуглецеві матеріали, що характеризуються однорідною мезо- ($V = 1,00 \text{ см}^3/\text{г}$, $D = 3,5 \text{ нм}$) та мікропористою (V до $0,26 \text{ см}^3/\text{г}$, $D \approx 0,5 \text{ нм}$) структурою, а також присутністю основних груп (до $1,5 \text{ ммоль/г}$).

Показано, що гравіметрична ємність одержаних N-вмісних вуглецевих зразків досягає 150 Ф/г . Азотвмісні зразки проявляють високу міжфазну ємність — $0,21 \text{ Ф м}^{-2}$ мікропористого вуглецю, в порівнянні з вуглецевими зразками без азоту, які не є електрохімічно активними. Одержані матеріали є стабільними при повторних циклах заряду–розряду. Адсорбція вуглекислого газу зростає від $3,1$ до $3,5 \text{ ммоль/г}$ при 0°C і від $3,9$ до $6,3 \text{ ммоль/г}$ при -20°C для вуглецевих зразків, що не містять азоту та N-вмісних зразків відповідно. Енергія адсорбції CO_2 становить $26,2 \text{ кДж/моль}$ для вуглецевого зразка без азоту і збільшується до $30,5 \text{ кДж/моль}$ для N-вмісного вуглецевого зразка, що свідчить про деяку взаємодію адсорбент–адсорбат між N-вмісним вуглецевим каркасом і молекулами CO_2 .

Методом матричної карбонізації етилендіаміну в присутності тетрахлориду вуглецю в ММС типу KIT-6 та MCF як екзотемплатах одержано зразки нестехіометричного нітриду вуглецю, що характеризуються просторовою впорядкованістю, великим об'ємом пор (до $0,8 \text{ см}^3/\text{г}$) і питомою поверхнею (до $585 \text{ м}^2/\text{г}$). На відміну від азотвмісних вуглецевих матеріалів (одержаних включенням у вуглець азоту в результаті сумісної термічного оброблення вихідного пористого вуглецю з меламіном) нестехіометричний нітрид вуглецю вміщує набагато більше азоту (до $13,7 \text{ мас.}\%$ ($\text{C/N} = 6$), проти $\sim 0,6 \text{ мас.}\%$) і підвищену кількість основних азотвмісних груп — до $0,68 \text{ ммоль/г}$ (проти $0,46 \text{ ммоль/г}$). Відмічено підвищення адсорбційної здатності до водню та вуглекислого газу: адсорбційного потенціалу, диференційної теплоти адсорбції CO_2 , питомої адсорбції на поверхні пор — від $5,4$ до $7,3 \text{ мкмоль Н}_2/\text{м}^2$, та від $2,2$ до $5,4 \text{ мкмоль CO}_2/\text{м}^2$ для вуглецю і синтезованих зразків нестехіометричного нітриду вуглецю відповідно, зумовлене включенням атомів азоту у вуглецевий каркас.

Секція 6

Плівки, покриття та поверхневі наносистеми

Electronic correlations and magneto-optical properties of MnBi

V.N. Antonov^{1,2}, L.V. Bekenov²

¹Max Planck Institute for Solid State Research, Stuttgart, Germany

²G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine

lion@imp.kiev.ua

Thin films of MnBi have quite favourable properties with regard to potential applications for magneto-optical (MO) recording. The most extensive experimental study of the MO properties of MnBi was carried out by Di *et al.* [1]. Their measured Kerr angle spectrum has negative peaks at 1.84 and 3.35 eV. The former have a relatively large magnitude of 2.31 at 85 K. But there are still disagreements about the theoretical interpretation of the MO spectra. The major disagreement concerns the lack of theoretical description of the Kerr rotation peak observed experimentally at 3.35 eV. Kohler *et al.* [2] obtained only one peak at 1.8 eV. They hypothesized that the thin film samples may have considerable impurities from materials in contact with them. They found that oxygen, as an impurity, produced a second peak, but energies of both peaks were not in good agreement with experiment. Ravindran *et al.* [3] did find a second peak in their calculated Kerr-angle spectrum for pure MnBi. Oppeneer *et al.* [4] found only a shoulder around 3.4 eV, whereas the experimental data have a pronounced peak. Since the experiment of Di *et al.* was carried out on a sample with the composition Mn_{1.22}Bi, Oppeneer *et al.* simulated this material and found a similar but weaker peak at 1.8 eV and a second peak at 4.3 eV. All these theoretical studies were performed without taking into account electronic correlations.

We provide a theoretical explanation for the longstanding experimental puzzle in the measured MO properties. We have shown that the properties under consideration can be properly described only taking into account spin-orbit (SO) interaction and a proper strength of Coulomb electron–electron correlations. We have demonstrated that the SO coupling of Bi, the exchange splitting of Mn, and the Mn–Bi hybridization are all crucial components for the large MO Kerr effect in MnBi. It has been determined that the main reason for the failure of previous local spin density approximation (LSDA) calculations to describe the MO properties of MnBi is a significant underestimation of the spin magnetic moment on the Mn atom. Two very different techniques (the LSDA + *U* method and application of an external magnetic field to the Mn atom) produce similar spin moment enhancements and consequently much better MO descriptions.

1. G.Q. Di and S. Uchiyama, *Phys. Rev. B*, **53**: 3327 (1996).
2. J. Kohler and J. Kübler, *Physica B*, **402**: 237 (1997).
3. P. Ravindran, A. Delin, P. James et al., *Phys. Rev. B*, **59**: 15680 (1999).
4. P.M. Oppeneer, V.N. Antonov, T. Kraft et al., *J. Appl. Phys.*, **80**: 1099 (1996).

Особенности диспергирования коагулирования при отжиге наноплёнок благородных металлов, нанесённых на твёрдые неметаллические поверхности

Ю.В. Найдич, И.И. Габ, Т.В. Стецюк, Б.Д. Костюк

*Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина
gab@ipms.kiev.ua*

Тонкие металлические плёнки, нанесённые на различные материалы, широко используются в современной технике в качестве электропроводных, антикоррозионных, декоративных и других покрытий. Большой интерес представляет использование тонких металлических плёнок для металлизации и последующей пайки неметаллических неорганических материалов. Применение для этих целей плёнок благородных металлов является перспективным, особенно учитывая способность этих плёнок работать в условиях нагрева в окислительной среде.

Данная работа посвящена исследованию изменения структуры и морфологии при отжиге серебряных, золотых, палладиевых и платиновых наноплёнок толщиной 100 нм, нанесённых на кварцевое стекло, лейкосапфир и алюмооксидную керамику. Серебряные и золотые плёнки отжигали на воздухе, а палладиевые и платиновые — в вакууме.

Установлено, что серебряные плёнки на всех используемых оксидах при нагреве до 600°C очень быстро диспергируют и уже после 30-секундного отжига происходит полный распад их на фрагменты, из которых образуются отдельные капли разных размеров и завершается этот процесс коагулированием капель, сопровождающимся увеличением числа больших капель за счёт поглощения ими мелких капель. Повышение температуры отжига интенсифицирует процессы диспергирования плёнки. Особенно резко ускоряется изменение структуры плёнки в интервале температур 700–800°C.

Кинетика диспергационных процессов в золотых плёнках толщиной 100 нм, нанесённых на алюмооксидную керамику, лейкосапфир и кварцевое стекло и отожжённых на воздухе при температурах 800–1000°C в течение различных временных промежутков, имеет практически одинаковый характер для всех трёх оксидов и состоит из достаточно медленного фрагментирования плёнок в результате отжига при 800°C. Фрагментирование значительно ускоряется при повышении температуры, особенно в диапазоне 900–950°C, когда диспергирование плёнок на отдельные фрагменты разных размеров и формы при достаточно длительной выдержке, достигающей 20 мин, практически завершается. В результате дальнейшего отжига при температурах 950–1000°C происходит лишь процесс достижения фрагментами плёнок более-менее округлой формы. При этом площадь поверхности оксидных подложек, покрытая этими фрагментами, остаётся почти постоянной и составляет приблизительно 15–25% всей площади подложки.

Вследствие отжига в вакууме платиновые и палладиевые наноплёнки на кварцевом стекле довольно быстро диспергируют на отдельные фрагменты и капли, и уже после отжига при 1300 С они полностью распадаются, покрывая незначительную площадь подложки; при этом ещё происходит взаимодействие с кварцевым стеклом.

На лейкосапфировой подложке палладиевая плёнка также стремительно распадается при отжиге, оголяя более 70% подложки в первые минуты отжига уже при температуре 1100°C. Платиновая наноплёнка на лейкосапфире при отжиге, в отличие от палладиевой, распадается значительно медленнее и при более высоких температурах. Поскольку при температуре отжига до 1300°C платиновая наноплёнка покрывает почти 60% лейкосапфировой подложки даже при достаточно длительных выдержках при этих температурах, её можно рекомендовать для металлизации лейкосапфировых деталей с целью дальнейшей их пайки при температурах до 1300°C.

Для всех исследованных наноплёнок построены кинетические кривые процесса диспергирования их при отжиге, которые могут быть использованы при разработке технологий пайки оксидных материалов, металлизированных данными плёнками.

Поверхностные электромагнитные волны на структурированной границе металл–диэлектрик

И.С. Спевак¹, В.К. Гавриков², М.А. Тимченко³, А.В. Кац¹

¹Институт радиофизики и электроники НАН Украины, Харьков, Украина

²Институт радиоастрономии НАН Украины, Харьков, Украина

³Department of Electrical and Comp. Eng., The University of Texas at Austin, Austin, USA
ykgavr@rian.kharkov.ua

В последние годы большое внимание уделяется изучению метаматериалов — искусственных сред, построенных из элементов субволнового размера, и их двумерному подклассу — метаповерхностям [1]. Было показано [2], что структурирование поверхности приводит к тому, что на ней могут существовать поверхностные электромагнитные волны (ПЭВ), в то время как гладкая граница не обладает таким свойством. В работах [3, 4] был найден закон дисперсии таких ПЭВ. Оказалось, что эти ПЭВ похожи на канонические плазмон-поляритоны (ПП); однако их дисперсионные свойства определяются структурой поверхности. Из-за этого их иногда называют spoof ПП, mimicking ПП или designer ПП.

В настоящей работе аналитически найден закон дисперсии ПЭВ на одномерной решётке $z = \zeta(x) = \sum \zeta_n \exp(ingx)$, на поверхности хорошо проводящего материала, $g = 2\pi/d$, d — период решётки. Магнитное поле p -поляризованной волны представим в виде разложения Флоке

$$H(x, z) = \sum_{n=-\infty}^{n=\infty} h_n \exp[i(q_n x - f_n z - \omega t)], \quad (1)$$

где $q_n = q + ng$, $f_n = \sqrt{k^2 - q_n^2}$, $k = \sqrt{\varepsilon_1} \omega / c$, ε_1 — диэлектрическая проницаемость верхней среды, член с $n = 0$ отвечает основной поверхностной моде.

Предполагая достаточную гладкость поверхности и применяя импедансные граничные условия, приходим к бесконечной системе однородных алгебраических уравнений для амплитуд h_n : $\sum D_{nm} h_m = 0$. Выделим из данной системы уравнение, отвечающее основной поверхностной моде, а оставшуюся подсистему решим по теории возмущений относительно амплитуды основной моды. Подставляя найденное решение для амплитуд h_n в выделенное уравнение, получим условие существования нетривиального решения

$$q^2 = k^2 (1 - \xi_{\text{eff}}^2), \quad (2)$$

где эффективный поверхностный импеданс равен $\xi_{\text{eff}} = \xi + \sum_{N \neq 0} k |Ng \zeta_N|^2 / f_N$. Соотношение (2)

определяет и закон дисперсии ПЭВ, его вид аналогичен закону дисперсии для стандартных ПП на поверхности хорошо проводящих металлов. Для идеально проводящих сред ($\xi = 0$) эффективный поверхностный импеданс определяется исключительно формой решётки. Соотношение (2) справедливо в однорезонансном приближении, в частности, для мелкомасштабных структур, $g \gg q, k$. Однако оно дает правильную качественную картину и при $d \sim \lambda$, в том числе описывает возникновение щели при $g = 2q$ ($d = \lambda / 2$).

1. S.B. Glybovsky, S.A. Tretyakov, P.A. Belov, Yu.S. Kivshar, and K.R. Simovski, *Phys. Reports*, **634**: 1 (2016).
2. J.B. Pendry, L. Martin-Moreno, and F.J. Garsia-Vidal, *Science*, **305**, No. 5685: 847 (2004).
3. F.J. Garsia-Vidal, L. Martin-Moreno, and J.B. Pendry, *J. Opt. A, Pure Appl. Opt.*, **7**: No. 2: S97 (2005).
4. A. Rusina, M. Durach, and M.I. Stockman, *Appl. Phys. A: Materials Science & Processing*, **100**, No. 2: 375 (2010).

Управление микрокапельной фракцией в потоке плазмы плазменно-дугового источника

М.Е. Дробков¹, А.А. Гончаров², В.Ф. Семенюк¹

¹*GreSem innovation LLC, Киев, Украина*

²*Институт физики НАН Украины, Киев, Украина*
maxim.drobkov@gmail.com

Вакуумно-дуговые источники широко применяются при нанесении покрытий с заданными функциональными свойствами и синтезе прецизионных, в том числе и наноразмерных структур [1]. Наличие микрокапельной фракции seriously ограничивает применение высокопроизводительных эрозионных источников плазмы в современных высоких технологиях. Известны различные методы подавления микрокапель. Достаточно эффективным является метод обеспечения высокой скорости перемещения катодного пятна по рабочей поверхности катода. Однако, при использовании катодов из нетугоплавких материалов, таких как алюминий, такой метод не эффективен. Если применяются криволинейные системы плазменной оптики, то значительно уменьшается скорость осаждения плёнки за счёт механического удаления микрокапель. Новый подход к устранению микрокапель без уменьшения производительности плазмы впервые был предложен в работе [2], где представлена технология высокоэффективного плазмо-оптического фильтра.

В настоящей работе рассматриваются особенности прохождения плотного плазменного потока ионов металла из плазменного источника через плазмо-оптический фильтр в зависимости от рабочего давления газа в фильтре, потенциала на центральном электроде фильтра и конфигурации электрического и магнитного полей. Несамостоятельный аномальный тлеющий разряд в фильтре в скрещённых **ЕН** полях инициировался при прохождении ионно-плазменного потока при давлении рабочего газа — аргона или его смеси с водородом порядка 1 Па. Напряжение на центральном электроде разряда изменялось от нуля до 600 В и ток разряда до 5 А. Вольт-амперная характеристика несамостоятельного разряда была такой, что при напряжениях выше 50 В мощность разряда была практически пропорциональна напряжению разряда. Качество нанесённых на подложку покрытий анализировалось с помощью растрового электронного микроскопа.

Результаты экспериментов показали, что максимальный размер микрокапель в ионно-плазменном потоке снижается с увеличением мощности несамостоятельного тлеющего разряда в объеме фильтра. При мощности разряда плазменно-дугового источника до 1,5 кВт плазменный поток эффективно очищается от микрокапель наибольших размеров более 3–5 мкм при прохождении зоны тлеющего разряда мощностью до 900 Вт, а скорость нанесения плёнки уменьшается при этом не более, чем на 20–30%.

Кроме управления микрокапельной фракцией плазмо-оптический фильтр осуществляет пространственную фокусировку плазменного потока. Этот эффект зависит от конфигурации магнитного поля и наблюдается и в самосогласованном режиме работы системы, когда отсутствует напряжение на электродах плазменно-оптического фильтра.

Метод подавления микрокапельной фракции в потоке плазмы эрозионного плазменно-дугового источника с использованием плазмо-оптического фильтра с несамостоятельным тлеющим разрядом в скрещённых **ЕН** полях может быть использован в технологиях синтеза высококачественных покрытий и плёнок.

1. I.I. Aksenov et al., *Vacuum arc: plasma sources, coating deposition, surface modification* (Kiev: Naukova Dumka: 2012).
2. A.A. Goncharov et al., *Novel Plasma-Optical Device for the Elimination of Droplets in Cathodic Arc Plasma Coating. Proc. Conf. 55th SVC Ann. Tech.* (Santa Clara, CA, USA: 2012), p. 441.
3. Osipov, E. Rudenko, V. Semeniuk, V. Odinkov, G. Pavlov, and V. Sologub, *High Efficiency Source for Low Temperature Films and Coatings Application. Nanoindustry* (Russian Federation: 2010).

Визначення поверхневої енергії діелектричних покриттів на основі склокристалічних матеріалів методом оптичної тензометрії

З. Дурягіна^{1,2}, Т. Ковбасюк¹, Т. Bialopiotrowicz², С. Беспалов³

¹Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна

²The John Paul II Catholic University of Lublin, Люблін, Польща

³Президія НАН України, Київ, Україна

Діелектричні покриття на основі склокристалічної системи PbO–ZnO–B₂O₃, легованої оксидами Al, Ba, Si та Ti, синтезовано на підкладках із неіржавійної сталі [1]. Такі покриття призначені для створення ізоляційного бар'єру між підкладкою та резистивним шаром. Для прогнозування адгезії резистивного шару, нанесеного на діелектричний за попередньо розрахованим трафаретом, здійснено визначення його вільної поверхневої енергії на приладі Attension Theta методом оптичної тензометрії. Ця методика передбачає ідентифікацію середніх значень поверхневого натягу 25 крапель 6-ти різних реагентів (вода, формамід, етилен гліколь, йодметан, бромонафталін та гліцерин), які наносились на фіксовану поверхню ізоляційного шару. Розрахунок кількісних показників вільної поверхневої енергії покриттів здійснювався на основі оцифрування кутів поверхневого натягу крапель відповідних реактивів з використанням програмного забезпечення OneAttension.

Аналіз розрахованих значень вільної поверхневої енергії діелектричних покриттів, синтезованих із склокристалічних матеріалів СЦ 100-1 та СЦ 90-1, дозволив встановити неоднорідність їх будови, як за товщиною, так і за рівнем дефектності. Результати проведених обрахунків складових рівня поверхневої енергії наведено у табл.

ТАБЛИЦЯ. Значення складових вільної поверхневої енергії діелектричних покриттів на основі склокристалічної системи PbO–ZnO–B₂O₃.

Складові поверхневої енергії	Енергія Ліфшиця–ван дер Вальса γ^{LW} , мДж/м ²	Енергія електронів-акцепторів γ^+ , мДж/м ²	Енергія електронів-донорів γ^- , мДж/м ²	Сумарна поверхнева енергія γ^{tot} , мДж/м ²
СЦ 90-1	32,55	0,81	5,51	36,78
СЦ 100-1	34,70	0,22	11,90	37,94

1. З.А. Дурягіна, Т.М. Ковбасюк, С.А. Беспалов, *Успехи физики металлов*, **17**, № 1: 29 (2016).

Структура іонно-плазмового покриття з високоентропійного сплаву AlFeNiCoCuCr

В.М. Надутів, П.Ю. Волосевич, А.В. Прошак, В.Є. Панарін, Н.Є. Свавільний

Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна
nadvtl@imp.kiev.ua

Високоентропійні сплави (ВЕС) є перспективними матеріалами для створення термостабільних, зносостійких, корозійностійких покриттів, властивості яких можуть бути посилені формуванням наноструктурного стану іонно-плазмовим нанесенням покриття, ультразвуковою ударним та електроіскровим обробленням. Технологічні, структурні, аспекти, питання дифузії, фазових перетворень, атомного упорядкування, міжатомної взаємодії в ВЕС висвітлені в сучасній світовій літературі не достатньо, а в покриттях, включаючи технологічні аспекти їх одержання з цих сплавів, взагалі відсутні.

Методами оптичної та електронної мікроскопії досліджено особливості формування структури і фазового складу покриття товщиною до 50 мкм, яке одержано методом іонно-плазмового (ІП) напорошення з дуговим розпорощенням катоду (КІБ) з багатокомпонентного високоентропійного сплаву еквіатомного складу AlFeNiCoCuCr в режимі конденсації йонної і рідкої мікрокрапельної фази на підкладки з Cu і неіржавійної сталі.

Структура вихідного сплаву в литому стані являє собою дендритоподібну матричну фазу з слідами розпаду і міждендритних областей, подібних структурі перліту в сталях (рис., а). В міждендритних проміжках виявлено глобулярні виділення міді.

Встановлено залежності дисперсності структури покриттів від режимів нанесення, матеріалу підкладки, а також розмірів мікрокрапельної складової. Рентгенівські дані засвідчили подібний фазовий склад вихідного литого сплаву (катоду) та ІП покриття. Електронно-мікроскопічні дослідження виявили нові особливості і відмінності. Зокрема вперше встановлено, що ІП покриття на відміну від литого стану не містять дендритів, а характеризуються дисперсною зеренною структурою (рис., б), що є результатом більш швидкого охолодження розплаву. В покриттях одержано наноструктурний стан. Одержано новий неочікуваний результат, а саме в покритті на неіржавіючій сталі структура виявилася дрібнішою, ніж в покритті на Cu. Максимум ймовірності елементів структури в покритті на сталі лежить в межах розмірів 2,5–15 нм при значно менших кількостях зерен більших розмірів (рис., гістограма ліворуч), в той час, як максимум ймовірності розмірів елементів структури в покритті з міді знаходиться в межах 30–60 нм при значно вищій кількості більш крупних елементів (рис., гістограма праворуч). Аналіз електронограм засвідчив багатокомпонентність фазового складу і зеренний характер структури. Пояснення полягає у різниці швидкості розпаду пересиченого твердого розчину в процесі охолодження розплаву на різних підкладках.

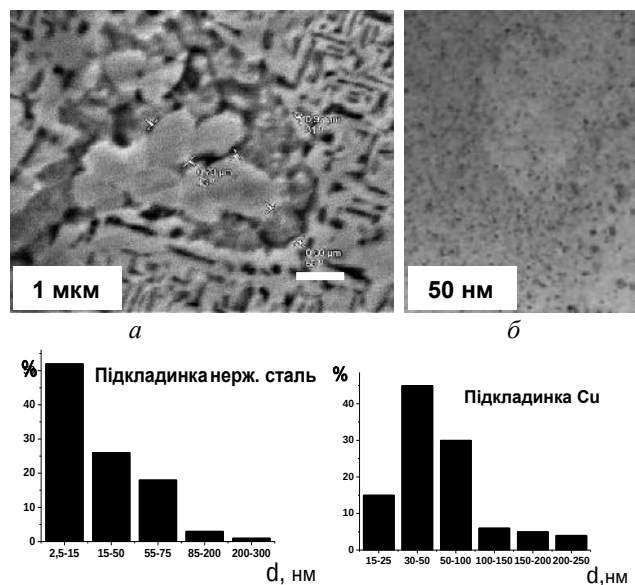


Рис. Мікроструктурні зображення дендритоподібної структури литого ВЕС AlFeNiCoCuCr (а) та нанозеренної структури покриття на підкладці з неіржавійної сталі (б). Гістограми показують розподіл за розмірами (d) зерен в покриттях на неіржавійній сталі (ліворуч) і Cu (праворуч).

Покращення стабільності електропровідних характеристик МАХ-фаз системи Ti–Al–C зі срібним покриттям

**Т.О. Прихна¹, А.Д. Івасишин², А.П. Шаповалов¹, О.П. Остап²,
В.Б. Свердун¹, Д.В. Сокалюк¹, В.М. Ткач¹, В.Е. Моциль¹**

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В.Н. Бакуля НАН України, Київ, Україна

²Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, Львів, Україна
prikhna@mail.ru; prikhna@ukr.net

Твердооксидні (керамічні) паливні комірки (ТОПК) — це ефективне джерело електроенергії для транспорту, стаціонарних та мобільних енергетичних станцій. Ключовим напрямом вдосконалення існуючих типів ТОПК є створення матеріалів, стійких до деградації в технологічному середовищі ТОПК (при температурах 600–800°C). Традиційним матеріалом для з'єднувальних елементів ТОПК є феритні сталі типу Crofer (системи Fe–Cr). Використання сталей визначає значну вагу ТОПК, що обмежує їх застосування в автомобільній і аерокосмічній техніці. Це зумовлює необхідність пошуку нових матеріалів для з'єднувальних елементів. Альтернативним матеріалом для з'єднувальних елементів ТОПК є наноламінатні композити на основі МАХ-фаз титану. Проте вони, як і сталі типу Crofer, потребують захисного електропровідного покриття для роботи у високотемпературному окиснювальному середовищі.

Для таких функціональних покриттів використовують складнолеговані оксиди, технологія нанесення яких є складною і дорогавартісною. Перспективними можуть бути покриття на основі срібла, оскільки розрахунки показують, що при температурі 600 С оксид срібла термодинамічно нестійкий і електропровідність такого покриття є достатньо висока. Мета даної роботи — дослідити кінетику зміни електропровідності срібного покриття, нанесеного на поверхню наноламінатних композитів на основі МАХ-фаз системи Ti–Al–C за різними технологічними режимами, за тривалої витримки при 600 С.

Матеріали композиту були отримані за допомогою гарячого пресування при 30 МПа і при високій температурі — спікання під високим тиском при 2 ГПа. Плівки срібла були нанесені на поверхню композиту за допомогою двох типів осадження — термічного та магнетронного вакуумного осадження плівок, для покращення адгезії поверхня композиту була активована обробкою у плазмі тліючого розряду. Результати дослідження структури матеріалів з використанням SEM і Оже-спектроскопії, та дослідження зміни електропровідності срібного покриття на поверхні композиту Ti–Al–C, що представлені в таблиці свідчать о перспективності одержаних матеріалів для використання в якості струмоприймачів ТОПК.

ТАБЛИЦЯ. Зміна електропровідності срібного покриття на поверхні композиту Ti–Al–C.

Композит на основі МАХ-фази	Тип покриття срібла, та його товщина	Час витримування, год.	Електричний опір, Ом
Ti ₂ AlC	Термічне, 500 нм	70	0,8–1,8
		220	непровідний
	Магнетронне, 1000 нм	220	0,25–0,34
		380	0,38–0,40
Ti ₃ AlC ₂	Магнетронне, 1000 нм	220	1,2–1,5
		380	непровідний

Примітка: електричний опір на поверхні покриття у вихідному стані 0,25–0,36 Ом.

New type of recording media based on the gold nanoparticles integrated into the film/substrate interlayer for plasmon nanolithography

V.M. Rubish¹, P.M. Lytvyn², M.O. Durkot¹, A.A. Tarnaj¹, F. Lofai³

¹Uzhhorod Scientific-Technological Center of the Institute for IIR, Uzhhorod, Ukraine

²V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductors, N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine

³Institute of Materials Research SAS Slovakia, Kosice, Slovakia
center.uzh@gmail.com

Over the years, research on amorphous chalcogenides (ACh) has grown enormously due to the strong interest in these materials from both the scientific and technological viewpoint. Applications of ACh have mainly based on their transparency to infrared light (passive) and their ability to ‘respond’ to near-bandgap illumination (active). The latter, i.e. the external stimuli control of the structure and properties of ACh, is perhaps scientifically the most interesting case in view of the challenges it poses for a microscopic understanding of photoinduced phenomena.

Among photoinduced effects, changes in mechanical properties, termed as photo-plastic effects are of high importance posing challenges for both the understanding of the structural changes involved and the possible technological applications. A special case of photoplastic effects, i.e., the photoinduced direct fabrication of surface relief (SR) of different shape and scale on ACh films by lateral mass transport has been reported recently.

For direct SR formation, an external laser source of band-gap is used for illumination of ACh film. This implies, however, that the size of the SR that can be inscribed in films is merely diffraction limited. To overcome these limitations, the light source should be integrate within the films, and one of the possible way is connected with nanoplasmonics, i.e. using of the metallic nanostructures of different scale and shape. Irradiation of these metallic nanoparticles (MNP) by laser with active (appropriate to MNP nature) wavelength is accomplished by generation of evanescent surface plasmon near-fields and can provide an efficient way for the localization and enhancement of the electromagnetic field of light below the diffraction limit. In this report we propose to use the spontaneously or coherent plasmonic signal generation by MNP integrated into the ACh film/substrate interlayer for SR formation, so the MNP were formed on the substrate with the ACh films on the top. It allows us, on the one hand, to produce nanopatterning in photosensitive ACh film with using the main advantage of nanoplasmonic lithography to overcome the diffraction limit. On the other hand, we can generate more complex SR in single step due to the possibility to tune the shape of the plasmon near-field radiation by adjusting the geometry of MNP. The results, obtained for structures with $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$ amorphous layer, can be applied for other selected chalcogenide layers and fabrication of locally driven information recording media and mapping of surface plasmon intensity distribution (Fig.).

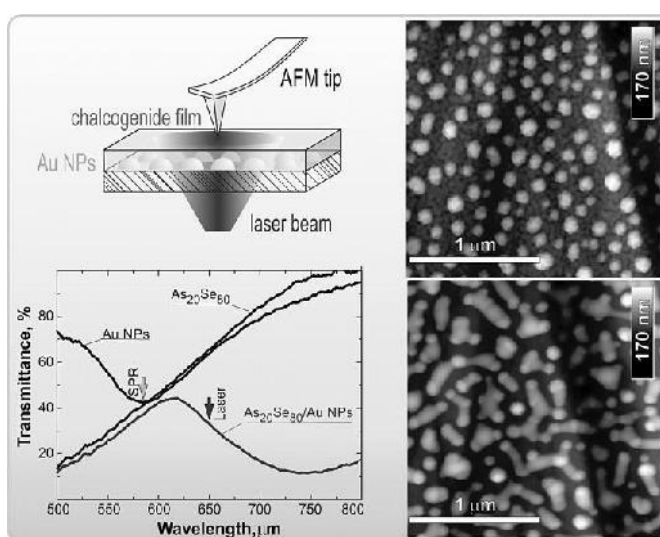


Fig. Scheme of the fabrication of recording media and the experimental setup; optical spectra of gold nanoparticles, pure amorphous film and appropriate composite; surface relief evolution in the nanostructure of $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$ /GNPs under band-gap irradiation (650 nm) is provided as insets in the right upper (initial) and bottom (final) core.

1. M.L. Trunov, P.M. Lytvyn, P.M. Nagy et al., *phys. stat. sol.(b)*, **251**, No. 7: 1354 (2014).

Дослідження факторів впливу на отримання розвинутої поверхні конденсату Al–O

С.Б. Сидоренко, О.М. Бевза, А.В. Мумладзе, Я.С. Сидоренко, Ю.Ю. Ткаченко

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Київ, Україна
sidorenko@edd.ntu-kpi.kiev.ua

При нанесенні в вакуумі тонкоплівкових покриттів алюмінію в середовищі кисню створюються структури з розвинутою поверхнею [1], що можуть використовуватись як конвертувальні, світло- та теплопоглинальні, сорбувальні, руйнівальні та декоративні покриття, або покриття, що мають велику питому площу поверхні, які можуть застосовуватись в гетерах та електродах електrolітичних конденсаторів.

Покриття були отримані при термоіонному реакційному випаровуванні алюмінію в середовищі кисню за допомогою термокатодної гармати. Технологічну камеру відкачували кріоконденсатійним насосом до залишкового тиску $5 \cdot 10^{-4}$ Па. За допомогою ВЧ-індуктора над водоохолоджуванним тиглем створювалась плазма з частково іонізованих парів Al та O₂, що напускався в камеру. На диск підкладкотримача подавалась постійна напруга у 500 В.

В якості підкладок використовувались пластини кремнію КДБ-10(100) та гладка конденсаторна фольга 50 мкм. Товщина покриття Al–O складала 3–16 мкм. Одержані покриття досліджувались методами, растрового електронного мікроаналізу, просвітлювального електронного мікроаналізу, рентгенівського емісійного аналізу з електронним збудженням та шляхом вимірювання питомої ємності зразків в електrolіті.

При дослідженнях було виявлено, що морфологія поверхні конденсату залежить від тиску кисню в вакуумній камері, яка відповідно впливає на його концентрація в самому конденсаті, при цьому відбувається зміна морфологічних структур. Зі збільшенням тиску O₂ структури від кристалітів переходять до крупноглобулярного, а далі дрібноглобулярного вигляду.

Дослідження показали, що питома ємність поверхні в порівнянні з гладкою алюмінієвою фольгою зросла не менше чим в 2–10 разів, а в окремих випадках в 250.

Колір покриття змінювався від світло-сірого дзеркального до світло-сірого матового, сірого та далі чорного при збільшенні парціального тиску кисню.

Таким чином, отримані результати досліджень дозволяють припустити, що отримані при більших тисках кисню конденсати Al–O мають, як мінімум двофазову структуру: одна фаза — кристалічна, а друга — деяке аморфне з'єднання Al–O.

Тонкий шар глобулярної структури може використовуватись в нанофотонній літографії в якості маски при осадженні, для створення плазмонних пристроїв нанофотоники.

1. И.В. Гусев, А.И. Кузьмичев, С.Б. Сидоренко, *Матер. VI Междунар. симпоз. «Тонкие пленки в электронике»* (Москва–Київ–Херсон: 1995), т. 1, с. 16–49.

Физико-механические характеристики вакуумно-дуговых нанослойных покрытий TiN/ZrN

А.А. Андреев¹, В.А. Столбовой², О.В. Соболев², В.М. Береснев³

¹Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт» НАН Украины, Харьков, Украина

²Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина

³Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина

stolbovoy@kipt.kharkov.ua

Рассмотрена связь между физико-механическими характеристиками и величиной периода многослойного покрытия TiN/ZrN, полученного путём вакуумно-дугового осаждения титана и циркония на вращающуюся подложку при одинаковых токах дуги (100 А). При этом слои ZrN примерно в 1,5 раза толще, чем TiN, что связано с различной скоростью эрозии этих металлов. С увеличением периода композиции TiN/ZrN, осаждаемой при потенциале смещения –150 В, в пределах 40–250 нм происходит переход от преимущественной ориентации кристаллитов с осью [111] к нетекстурированному состоянию [1]. Наличие в покрытии текстуры [111] препятствует окислению при высокотемпературном (700°C) отжиге в атмосфере кислорода [2]. Полученные покрытия во всем диапазоне величин периодов 40–250 нм отвечают высокотвёрдому состоянию с твёрдостью в диапазоне 38–42 ГПа. Наибольшая твёрдость (42 ГПа) и наименьший абразивный износ покрытия ($1,3 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{мм}^{-1}$) и контртела ($1,9 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{мм}^{-1}$) присущи системе TiN/ZrN с наименьшим периодом (40 нм), что является следствием наноразмерного структурного состояния, задаваемого периодом повторяемости межфазных границ.

Соотношение элементов в многослойном покрытии с периодом 200 нм составляет: ZrN — 51%, TiN — 34%, а на границе слоёв получается зона взаимной растворимости, величина которой составляет 15%. Химический состав изменяется в зависимости от локального места исследования, но в среднем составляет: Zr — 57%, Ti — 40%, N — 3%.

1. О.В. Соболев, А.А. Андреев, В.Ф. Горбань, В.А. Столбовой, Н.В. Пинчук, А.А. Мейлехов, *Журнал нано- та електронної фізики*, 7, № 2: 1 (2015).
2. С.С. Гранкин, В.А. Столбовой, У.С. Немченко, В.М. Береснев, О.В. Соболев, С.В. Литовченко, П.В. Турбин, В.Ю. Новиков, З.Н. Проценко, *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*, № 1: 70 (2015).

Наноструктурные изменения плёнок CN_x , Ni-C-N под действием лазерного излучения

**В.С. Уваров¹, А.М. Прудников¹, Л.Л. Федоренко², П.М. Литвин²,
М.А. Стеценко², С.П. Руденко², А.В. Пашенко¹**

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, Киев, Украина

²Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарёва НАН Украины, Киев, Украина
grandevartist@yandex.ru

Повышенный интерес к нитрид-углеродным плёнкам CN_x , Ni-C-N связан с уникальностью их оптических, механических и электронных свойств. Модификация этих свойств приводит к получению материалов нового поколения для производства солнечных элементов. Исследование системы плёнок мотивировано возможностью синтеза определённых фаз с заданными свойствами. В связи с этим необходимы поиски процессов наноструктуризации для получения нового химического состава и структуры наноструктурированных композитов. Одним из эффективных методов модификации свойств функциональных материалов является локальный лазерный отжиг поверхности плёнки. Использование лазерного излучения для обработки поверхности твердотельного объекта с целью модификации его свойств обуславливает актуальность проведённых исследований. Основными достоинствами предложенного метода являются отсутствие контакта с поверхностью плёнки, кратковременность лазерного облучения плёнки и простота получения больших структурированных областей поверхности материала заданной формы [1, 2].

Наноструктурные CN_x и Ni-C-N плёнки были выращены методом магнетронного распыления композитной графитно-никелевой мишени. Получены серии образцов при различных параметрах низкотемпературной магнетронной плазмы (мощность, катодный ток, давление, концентрация компонентов плазмы, расстояние от подложки до катода и др.). Проведённый анализ позволил определить оптимальные параметры низкотемпературной плазмы, необходимые для формирования нанокластеров Ni-C-N и C-N с размерами от 8 до 12 нм (мощность 20 Вт, давление 26 Па и расстояние от подложки до катода 20 мм). Указанное давление значительно выше давления, используемого при магнетронном напылении в большинстве опубликованных работ.

Результаты атомно-силовой микроскопии (АСМ) свидетельствуют о кластерном характере осаждения плёнок на поверхность подложки. Высокое давление в низкотемпературной магнетронной плазме позволило сформировать нанокластеры типа «ядро–оболочка» $\text{Ni}@C$.

В работе проведено исследование импульсного действия лазерного излучения на морфологические, оптические и структурные свойства плёнок Ni-C-N , CN_x на стеклянных и кремниевых подложках в зависимости от длины волны λ и интенсивности I лазерных импульсов. Измерения проводились на основной частоте излучения ($\lambda = 1.064$ мкм) в режиме свободной генерации ($t_p = 150$ мкс) и модулированной добротности ($t_p = 10$ нс), а также на второй гармонике ($\lambda = 532$ мкм).

Методом АСМ установлены пороговые значения начальных изменений размеров и высоты кластеров в зависимости от длительности лазерного импульса. Методом модуляционно-поляризационной спектроскопии установлена корреляция между угловыми характеристиками отражения и морфологическими изменениями состояния поверхности плёнки Ni-C-N .

1. N. Badi and A. Bensaoula, *Journal of Applied Physics*, **88**: 7351 (2000).
2. A. Grigonis, L. Marcinauskas, V. Vinciunaite, and G. Raciukaitis, *Cent. Eur. J. Phys*, **9**: 1344 (2011).

Влияние химического состава нанослойных фольг на формирование соединений из жаропрочного сплава на никелевой основе при ДСВ

Ю.В. Фальченко, Т.В. Мельниченко, Л.В. Петрушинец, А.И. Устинов

*Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины, Киев, Украина
falchenko@paton.kiev.ua*

Сложность получения соединений из жаропрочных сплавов на основе никеля методом диффузионной сварки в вакууме (ДСВ), прежде всего, заключается в наличии на их поверхности слоя оксида, который препятствует образованию сварного соединения. Сплавы этой группы также имеют малую пластичность, что в свою очередь препятствует схватыванию контактных поверхностей на стадии образования физического контакта. Для облегчения условий удаления оксидной плёнки со свариваемых поверхностей и локализации пластической деформации в стыке необходимо применение тонких прослоек. В качестве таких прослоек в работе рассмотрены нанослойные фольги (НФ), полученные методом электронно-лучевого испарения и конденсации в вакууме. Поскольку промежуточная прослойка вступает в диффузионное взаимодействие со свариваемым материалом, то структура соединения будет зависеть от её характеристик. В работе исследовано влияние химического состава НФ на структуру сварных соединений жаропрочных сплавов, полученных с их помощью.

В качестве модельного материала для сварки использовали сплав ЖС6К, а для промежуточных прослоек были выбраны НФ систем Al–Ti, Al–Ni и Co–Ti. Двойные системы НФ выбирали таким образом, чтобы компоненты промежуточной прослойки выступали легирующими элементами основного материала.

При сварке без промежуточных прослоек в зоне соединения наблюдается значительное количество дефектов в виде сплошного цепочки пор и оксидных включений. Образование общих зёрен в стыке не обнаружено.

При ДСВ с использованием в качестве промежуточной прослойки НФ системы Al–Ti сварные соединения получить не удалось.

При сварке через НФ Co/Ti в области соединения формируется диффузная зона (~ 30 мкм), состоящий из слоёв с различным химическим и фазовым составом. Распределение химических элементов в зоне соединения свидетельствует об их высокой диффузионной подвижности. В стыке формируются слои интерметаллидов на основе системы Ti–Ni–Co, наличие которых является причиной высокой микротвёрдости зоны соединения.

Использование прослойки системы Al–Ni обеспечивает формирование соединения и способствует активному протеканию в стыке диффузных процессов. Взаимная диффузия компонентов сплава и фольги приводит к формированию диффузионной зоны шириной ~ 30 мкм. НФ Al/Ni обеспечивает формирование однородной по химическому составу диффузионной зоны. Распределение элементов в области соединения имеет монотонный характер. Такое распределение легирующих элементов свидетельствует о том, что в зоне соединения отсутствуют участки с высоким уровнем остаточных напряжений, которые появляются при охлаждении сварных соединений.

Фіксація радіонуклідів залізо-кисневими нанорозмірними мінеральними фазами за умов відновного середовища

О.М. Лавриненко¹, Б.Г. Шабалін²

¹Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, Київ, Україна

²Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України, Київ, Україна
b.shabalin@ukr.net

На сьогоднішній день добре відомим нанорозмірними мінералами-відновниками є *Green Rust* або Fe(II)–Fe(III) шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ), до складу яких входять як катіони Fe^{3+} , так і катіони Fe^{2+} [1]. Зазвичай розвиток метастабільної фази *Green Rust* природного походження притаманний межі окисно-відновної зони та іншим екосистемам, які характеризуються обмеженням надходженням кисню або відновною обстановкою [2]. Водночас, утворення структур ШПГ є характерною рисою корозійних процесів, які проходять на поверхні заліза і сталей, що було покладено в основу новітніх технологій проникних реактивних бар'єрів, спрямованих на знешкодження високомобільних токсичних речовин неорганічної та органічної природи [3]. В той же час, формування структур ШПГ на основі заліза було зафіксовано на поверхнях сталевих контейнерів, призначених для тривалого зберігання радіоактивних рідких відходів [4].

У роботі розглянуто шляхи взаємодії утворених на поверхні сталі первинних мінеральних фаз Fe(II)–Fe(III) ШПГ та продуктів їх перетворення із водними розчинами, які містять радіонукліди. Формування залізо-кисневих нанорозмірних структур проводили на поверхні сталі 3, яка підлягала механічному очищенню та активуванню концентрованою сірчаною кислотою. У якості модельних розчинів було вибрано неорганічні солі цезію (I), стронцію (II) та торію (IV) із концентрацією металів 100 мг/дм³, за значення рН 6,5.

За даними рентгенофазового аналізу головної мінеральною фазою, яка утворюється на поверхні сталі за відновних умов під час її контакту з водними розчинами солей цезію, стронцію і торію, є магнетит. Розмір його кристалітів складає 25–28 нм, а інтенсивність рефлексів зменшується в ряду $\text{Cs} > \text{Sr} > \text{Th}$. Для всіх систем параметр кристалічної решітки a магнетиту практично однаковий і варіює в діапазоні 0,8395–0,8398 нм, що, враховуючи суттєву відмінність ефективних іонних радіусів катіонів розчину [5], може опосередковано вказувати на відсутність їх входження у структуру магнетиту. Відносна кількість оксигідроксидів феруму у складі поверхневих мінеральних фаз незначна. Співвідношення феруму і радіоактивних елементів (імітаторів) визначали методом рентгенфлуоресцентної спектроскопії. Отримані дані вказують на те, що лише торій асоціюється із поверхневими залізо-кисневими мінеральними фазами: за відновних умов його вміст у складі осаду дорівнює 2,3 мас.%. Вміст цезію і стронцію в знаходиться на рівні «слідових» концентрацій.

Згідно результатів експериментальних досліджень було зроблено припущення про те, що за умов відновного середовища попередня обробка внутрішніх поверхонь сталевих ємностей сірчаною кислотою сприятиме утворенню поверхневої мінеральної фази високодисперсного (нанорозмірного) магнетиту, що уповільнить хімічне розчинення залізної складової сталі і, як слідство, збільшить термін безпеки сховищ радіоактивних відходів.

1. E.J. O'Loughlin, S.D. Kelly, R. Csencsits et al., *Envir. Sci. Technol.*, **37**, No. 4: 721 (2003).
2. Е.Н. Лавриненко, *Наноструктурное материаловедение*, № 4: 16 (2009).
3. S.J. Morrison, R.D. Metzler, and E.C. Carpenter, *Environ. Sci. Technol.*, **35**: 385 (2001).
4. NTB 02-05. *Project Opalinus Clay: Safety Report*—NAGRA (Wettingen, Switzerland: 2002).
5. А.Г. Ребухин, *Известия Челябинского научного центра*, **4**: 3 (2000).

Секція 7

**Біофункціональні наноматеріали,
наносистеми в біології та медицині**

Дослідження впливу наночастинок золота на здатність мезенхімальних стовбурових клітин до спрямованого та спонтанного диференціювання

Н.О. Волкова¹, О.В. Павлович¹, О.М. Фесенко², А.М. Гольцев¹

¹Інститут проблем кріобіології і кріомедицини НАН України, Харків, Україна

²Інститут фізики НАН України, Київ, Україна

volkovanatali2006@yandex.ua

Нанорозмірні матеріали завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям мають дозозалежний ефект на біологічні об'єкти. З'ясування наявності/відсутності цитотоксичної дії наночастинок золота є актуальним напрямком нанобіотехнологічних досліджень.

Наночастинки золота (НЧЗ) були синтезовані за допомогою цитратного методу ($d = 15$ нм) [1]. Діапазон досліджених концентрацій — 1,5, 3, 6, 9 мкг/мл. НЧЗ були введені в мезенхімальні стовбурові клітини (МСК) кісткового мозку методом пасивної дифузії. МСК культивували в середовищі IMDM з додаванням 10% FBS на протязі 14 днів.

Проліферативну активність клітин визначали на 1, 3, 7, 14 добу з використанням МТТ-тесту [2]. Для спрямованого диференціювання в адіпо- та хондрогенному напрямках змінювали живильне середовище (на 15-у добу) на середовище диференціювання. Для підтвердження диференціювання *in vitro* в адіпогенному напрямку МСК фарбували Sudan IV, хондрогенного — Toluidine blue. Кількість диференційованих клітин підраховували у світловому мікроскопі та визначали їх відсоток до загальної кількості клітин. Контролем спонтанного диференціювання були МСК, культивовані у відсутності спеціальних індукторів та НЧЗ. Спектроскопічні дослідження проводили з використанням ІЧ-Фур'є спектрометра з вбудованим ІЧ-мікроскопом HYPERION1000, аналізували маркерні смуги Амід I, Амід II, коливання груп CH_2 , CH_3 та нуклеїнових кислот [3].

Додавання НЧЗ в концентраціях 1,5 і 3 мкг/мл в середовище культивування МСК не призводить до вірогідних змін у проліферації стосовно контролю (рис.) та здатності до спрямованого адіпогенного ($54,7 \pm 6,2\%$) та хондрогенного ($70,3 \pm 5,6\%$) диференціювання. Застосування НЧЗ в концентрації 9 мкг/мл призводило до токсичної дії на МСК, що мало прояв в зниженні проліферативного потенціалу та кількості клітин з ознаками адіпогенного та хондрогенного диференціювання (на 18,4% та 12,6% відповідно). Відсоток адіпогенного спонтанного диференціювання складав 4–7% та не залежав від додавання НЧЗ. Аналіз результатів ІЧ-спектроскопії показав, що додавання НЧЗ в концентраціях 6 та 9 мкг/мл до МСК КМ викликає зростання співвідношення Амід I/Амід II відносно контролю, що може свідчити про наявність в них процесів апоптозу.

Отримані результати відносяться до галузі нанобіотехнологій, які базуються на дослідженні взаємодії наночастинок з біологічними системами та їх біобезпеки, що може знайти застосування у розробці та створенні новітніх біосенсорних систем.

1. L.A. Dykman, V.A. Bogatyrev, S.Yu. Shchegolev, and N.G. Khlebtsov, *Gold Nanoparticles: Synthesis, Properties, and Biomedical Applications* (Moscow: Nauka: 2008).
2. T. Mossman, *J. Immunol. Methods*, **65**: 55 (1983).
3. F. Gasparri and M. Mnzio, *Biochem. J.*, **369**: 239 (2003).

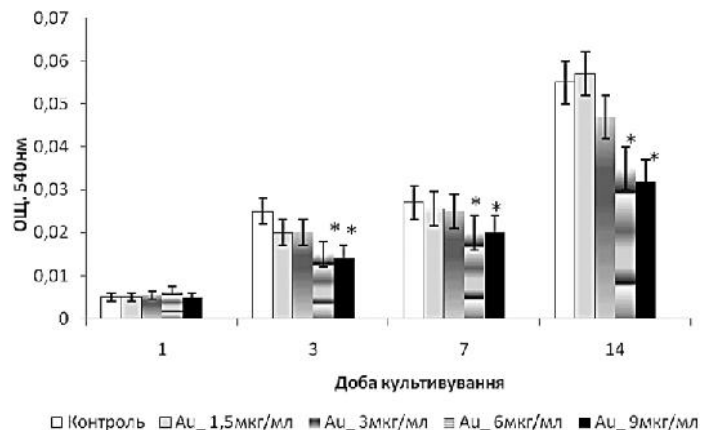


Рис. Динаміка приросту МСК КМ в середовищі з додаванням НЧ золота.

Примітка. * — вірогідність у порівнянні з контролем, $p \leq 0,05$.

Синтетичний гідроксиапатит як носій ліків

Н.В. Каплуненко, Н.В. Бошицька, Л.С. Проценко, О.М. Будиліна, І.В. Уварова

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, Україна
r.natalochka@i.ua*

Широко відомо, що гідроксиапатит (ГАП) є синтетичним аналогом мінерального компоненту кісткової тканини. Його часто використовують у стоматології та хірургічній медицині для відновлення ушкоджених кісткових тканин.

Згідно з останніми дослідженнями [1, 2] поліетиленгліколь (ПЕГ), використаний для відновлення пошкоджених нервових волокон хребта у щурів, сприяв відновленню сигналу вже через 15–20 хвилин після ін'єкції [3]. Саме тому метою роботи було отримання систем гідроксиапатит–поліетиленгліколь (ГАП/ПЕГ), які б відповідали критеріям біосумісності: ГАП, що є ідеальним для відновлення кісткових тканин організму після ушкоджень, поступово розчиняючись, вивільнятиме ПЕГ, який, у свою чергу, сприятиме відновленню нервових волокон.

Як більш сумісний із біологічними середовищами людського організму, для дослідів було обрано нестехіометричний ГАП, рентгеноструктурні дослідження фазового складу якого проводили з використанням рентгенівського дифрактометра «ДРОН-3.0» в CoK_α -випромінненні. З метою отримання композиційних систем, ПЕГ різної молекулярної маси (400, 4000, 6000 та 8000) розчиняли у 96%-му розчині $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ та вносили в однакові наважки ГАП, після чого етанол випаровувався. На всіх етапах роботи проводили контрольні зважування зразків та здійснювали під мікроскопом контроль стану композитів. Було підтверджено осадження ПЕГ. Для визначення фізико-хімічної стабільності композиційних систем ГАП/ПЕГ 400, ГАП/ПЕГ 4000, ГАП/ПЕГ 6000 та ГАП/ПЕГ 8000 як біологічні середовища використовували розчини 0,9% NaCl , Рінгера, Рінгера–Локка та дистильовану воду. Наступним етапом дослідження було вивчення взаємодії порошкової системи ГАП/ПЕГ 400 у концентраціях ПЕГ 10, 25 та 50% із фізіологічними розчинами 0,9%-го NaCl , Рінгера та Рінгера–Локка.

Найкращий результат за першою зі складових нашого дослідження показала система ГАП/ПЕГ 400. При взаємодії з водою та розчином Рінгера маса наважки зменшилася більше для розчину Рінгера, а саме в ~ 2 рази. Кількість кальцію у фільтраті біологічних середовищ після 100 год взаємодії становила $\sim 0,043$ мг/100 мл для води та $\sim 0,098$ мг/100 мл для розчину Рінгера. Також дослідження показало, що однотипні наважки ГАП, які складали 1 грам, при взаємодії з різною кількістю ПЕГ 400 (10, 25 та 50%) здатні адсорбувати максимум 10% ПЕГ. Решта ж внесеного ПЕГ на розчинність композиційної системи ніяк не впливає, а, отже, й не адсорбується на поверхні ГАП.

Встановлено, що композиційна система ГАП/ПЕГ 400 досить активно вступає у взаємодію з розчином Рінгера. При цьому наявність кальцію у фільтратах дає змогу стверджувати, що поверхня порошку ГАП не щільно вкрита ПЕГ 400. Також визначено, що оптимальна концентрація ПЕГ 400 складає 10%. Виходячи з вищезазначеного, можна зробити висновок, що саме композиційна система ГАП/ПЕГ 400 є перспективною при виконанні завдань з адресної доставки лікарських засобів в ушкоджені ділянки кісткової тканини організму людини.

1. G. Bittner et al., *Neuroscience Letters*, **376**, No. 2: 98 (2005).
2. J.M. Britt, J.R. Kane, C.S. Spaeth et al., *Journal of Neurophysiology*, **104**, No. 2: 695 (2010).
3. K.W. Sexton, A.C. Pollins, N.L. Cardwell et al., *Journal of Surgical Research*, **177**, No. 2: 392 (2012).

Особливості адсорбції препаратів різної молекулярної маси біогенним гідроксиапатитом, легованим наномагнетитом

**О.М. Отиченко^{1,2}, Т.Є. Бабутина¹, О.Р. Пархомей¹,
Л.С. Проценко¹, О.М. Будиліна¹, І.В. Уварова^{1,2}**

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, Україна

²Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Київ, Україна
Ciliega0402@ukr.net

Викликані різного роду бактеріями інфекції є серйозною проблемою сучасної медицини і зокрема травматології. Пов'язано це зі значним зростанням стійкості мікроорганізмів до таких традиційних антибактеріальних засобів, як рифампіцин, ванкоміцин тощо. Натомість, цефалоспорины досі є найбільш призначуваними у відділеннях інтенсивної терапії антибактеріальними препаратами по всьому світу [1]. Саме тому метою цієї роботи є встановлення особливостей адсорбції на остеопатитному матеріалі медичного призначення, з феромагнітними добавками (до 1% мас.) і без них, метиленового синього в якості індикатора, а цефтріаксону — як антибіотика широкого спектру дії.

З метою дослідження адсорбції молекулярних сполук різної маси біогенний гідроксиапатит (БГА) було леговано наномагнетитом із застосуванням конденсаційного фізико-хімічного методу та використанням як фізико-механічного, так і хімічного способів його реалізації [2] — з подальшою термообробкою у вакуумному середовищі ($1 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст.) за 500°C і нижче точки Кюрі (для магнетиту — 572°C) протягом 2 год.

Для встановлення рівня адсорбційної активності БГА-матеріалів було проведено експерименти (за описаною в ГОСТ 4453-74 методикою) з використанням у ролі індикатора розчину метиленового синього із концентрацією 1500 мг/л. Величину адсорбції цефтріаксону (*Ceftriaxon*, «Arterium», ПАТ «Київмедпрепарат») на зазначених порошкових матеріалах було перевірено на концентрації, яка максимально наближена до меж, наведених у рецептурному листі на препарат — 1 г на 5 мл 0,9%-го розчину NaCl. Для цього по $\sim 0,5$ г досліджуваних порошкових матеріалів було поміщено в розчин антибіотика на 4 год за кімнатної температури, після чого розчин було відфільтровано та досліджено фотокалориметричним методом. Результати досліджень наведено у таблиці.

ТАБЛИЦЯ. Адсорбційна активність досліджуваних матеріалів.

Матеріал	Адсорбційна активність, мг/г	
	метиленовий синій	цефтріаксон
БГА	123	2170
БГА + Fe_3O_4 (фіз.-мех. спосіб)	120	2110
БГА + Fe_3O_4 (хім. спосіб)	118	1784

Наведені результати демонструють однакову тенденцію до незначного зменшення адсорбційної активності легованих зразків порівняно з вихідним, причому як з індикатором, так і з антибіотиком. Суттєва ж різниця у чисельних даних зумовлена, з одного боку, різними, порівняно з частинками БГА, молярними масами (розмірами молекул) відповідних сполук і концентраціями їхніх розчинів, а з іншого — дещо відмінними фізико-хімічними характеристиками досліджуваних порошкових зразків.

1. V.T. Shevchenko, V.G. Pernakova, and E.N. Poddubnaya, *Trauma* [Trauma], **11**, No. 3: 1 (2010) (in Russian).
2. O. Otychenko, A. Parkhomey, T. Babutina, and I. Uvarova, *Abstr. of the 5-th Int. Conf. 'HighMathTech' (Oct. 5–8, 2015, Kyiv)* (Kyiv: 2015), p. 204.

Модулювальна дія калікс[4]аренів на ензиматичні властивості плазміну

О.В. Савчук, О.І. Юсова, Т.В. Гриненко

*Інститут біохімії ім. О.В. Палладіна НАН України, Київ, Україна
yusova07@mail.ru*

Мета. Дослідити здатність калікс[4]аренів, функціоналізованих фрагментами фосфонових кислот, інгібувати активність фібринолітичного ензиму плазміну.

Методи. Плазміноген одержували з донорської плазми методом афінної хроматографії на лізин-сефарозі, плазмін — шляхом активації плазміногену з використанням урокіназ-сефарози, фібриноген — постадійним висолюванням сульфатом натрію, desAB фібрин — активацією фібриногену тромбіном. Фібринолітичну активність досліджували методом турбідиметрії. Казеїнолітичну активність визначали за гідролізом казеїну, амідолітичну — за гідролізом хромогенного субстрату S2251. В роботі використовували кінетичний та статистичний методи аналізу.

Результати. Встановлено, що серед досліджуваних калікс[4]аренів з негативно зарядженими фосфорвмісними замісниками найбільший інгібувальний ефект на лізис desAB-фібрину плазміном проявляє C-145 (мононатрієва сіль калікс[4]арену з 4 залишками метиленбісфосфонові кислоти). При 1,0 мкМ концентрації цього каліксарену швидкість лізису зменшується на 50%, а при 10,0 мкМ — лізис фібрину плазміном майже не відбувається. Показано, що інгібування реакції відбувається за конкурентним типом з K_i 0,26 мкМ. Разом з тим, складова частина C-145 (4-гідрокси-феніл-метиленбісфосфонові кислоти) не змінює швидкість гідролізу desAB фібрину плазміном та плазміногеном, активованим стрептокіназою, урокіназою та тканинним активатором. Встановлено, що C-145 не пригнічує активність плазміну до синтетичного пептидного хромогенного субстрату S2251 та казеїну.

Висновок. Припускається, що антифібринолітичний ефект C-145 полягає в супрамолекулярній взаємодії бісфосфонових груп з кластерами позитивно заряджених амінокислотних залишків, що оточують активний центр плазміну. Високоспецифічна дія калікс(4)арену C-145 стосовно гідролізу плазміном полімерного фібрину уможливорює розглядати каліксарени як перспективні сполуки для розробки антифібринолітичних, антигеморагічних препаратів нового покоління.

Development of gas deposition technology for creation of bioactive and bioinert ceramic coatings onto magnesium substrate

N.I. Klyui¹, O.P. Gryshkov², V.P. Temchenko¹, V.B. Lozinskii¹, B. Glasmacher²

¹V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine

²Leibniz University Hannover, Institute for Multiphase Processes, Hannover, Germany
lvb60@isp.kiev.ua

Magnesium is considered as a promising biodegradable material for various medical applications. However, rapid and almost uncontrolled degradation of magnesium implants limits their further clinical application and requires development of new approaches to control the degradation process. One of them is deposition of protective coatings the implant surface [1]. We proposed to use gas detonation deposition (GDD) method for protection of the magnesium implants. The method peculiarities are described in [2]. Using the GDD method we deposited coatings based on hydroxyapatite (HAP) and mixture of HAP and ZrO₂. It has been shown that the surface morphology of the GDD deposited coatings (both the HAP and composite ones) was homogeneous throughout the surface (Fig.). It is very important for protection of metal implant surface.

The surface composition characterization of the coatings and initial powder was also carried out by EDX method. It should be noted that for the HAP based coatings the calculated Ca/P ratio value was 1.96 ± 0.09 that is higher than that is typical for HAP material including the HAP powder used for the coating deposition (1.67). At the same time, the Ca/P ratio for the coatings based on ZrO₂/HA composite was 1.83 ± 0.21 [1]. It was established that the GDD method allows us to improve adhesion of bioactive and bioinert coatings to magnesium substrate.

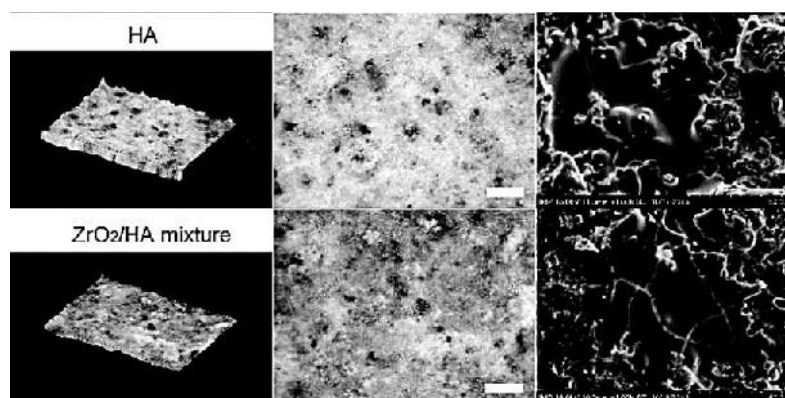


Fig. Microscopic and electron images of surface morphology of deposited bioactive and bioinert coatings: 2D (A) and 3D (B) topography and images of scanning electron microscopy (C). Scale bars: 200 μm.

1. O. Gryshkov, N. Klyui, V. Temchenko, and B. Glasmacher, *Current Directions in Biomedical Engineering*, **1**, Nos. 1–2: (2015).
2. N.I. Klyui, V.P. Temchenko, A.P. Gryshkov, V.A. Dubok, A.V. Shynkaruk, B.A. Lyashenko, and S.M. Barynov, *Functional materials*, **18**, No. 3: 285 (2011).

Bioceramics based on nanostructured biogenic hydroxyapatite prepared by microwave sintering as scaffolds for cultivation of human stem cells

H. Tovstonoh¹, L. Panchenko², O. Sych¹

¹*I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

²*Institute of Traumatology and Orthopedics, N.A.M.S. of Ukraine, Laboratory of Immunology, Kyiv, Ukraine*
lena_sych@ukr.net

Hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2$ is one of the most popular materials for reproduction of bone tissue due to the closest to natural bone composition. Thanks to the same chemical composition and structure (as those of natural bone) combined with low cost, production of biogenic hydroxyapatite (traditionally obtained from bones of cattle) is promising.

During the last years, microwave sintering was found to show great potential in ceramics processing, microwave processing of ceramic materials, which ranged from structural ceramics to functional ceramics, has been widely investigated by many researchers. As a processing method, microwave sintering not only offers shorter time of processing but is also able to impart better physical and mechanical properties to the final sintered ceramic.

In our previous work it was established that microwave sintering of biogenic hydroxyapatite allows to 1.5–2 times decreasing the minimum grain size in ceramics that can be attributed to the specific influence of microwaves on the material structure in comparison to conventional sintering. Bioceramic samples obtained by microwave sintering have a stable porosity (~40%) and compressive strength 30–59 MPa that is close to that of native bone and 1.6–2 times higher than compressive strength of the samples prepared by conventional sintering. In vitro studies showed that the solubility in saline of bioceramics sintered in the microwave oven are 1.7–5.5 times higher than the solubility of the samples obtained by conventional sintering [1].

Therefore the aim of the present work was investigate the efficiency of the bone marrow stromal stem cells cloning in the presence of biogenic hydroxyapatite ceramics.

Porous bioceramic samples have been prepared using nanostructured biogenic hydroxyapatite powder the trade mark ‘Osteopatyt Keramichnyi’ by double-action compacting under a pressure of 200 MPa followed by sintering in a high temperature microwave muffle oven (1.5 kW; 2.45 GHz) at temperatures 900 °C.

The cloning efficiency of bone marrow stromal stem cells of human in the presence of bioceramics was evaluated using method of cloning of osteogenic bone marrow precursor cells developed by A.Ia. Frindeshtein and V.S. Astakhova [2].

It was established the significant increase in osteogenic activity of bone marrow stromal stem cells of human ilium outside the local foci of inflammation and degenerative lesions in the presence of glass ceramics. As a result of the experiment it was found the formation a plurality of single- and multilayer colonies. The effectiveness of cloning is almost 2 times higher than the control value. Differences in the amount of colonies of stromal fibroblasts statistically reliable.

Thus, bioceramics based on nanostructured biogenic hydroxyapatite prepared using microwave sintering not only inhibit, but also promote activation of proliferation and osteogenic differentiation of precursor cells of the bone marrow that experimentally proves the possibility and feasibility of clinical application of such material to replace bone defects of different origin in orthopaedics and traumatology.

The publication contains the results of studies conducted by President's of Ukraine grant for competitive projects F63-3761 of the State Fund for Fundamental Research.

1. G.B. Tovstonog, O.E. Sych, and V.V. Skorokhod, *Powder Metal. Met. Ceram.*, **53**, No. 9: 566 (2015).

2. V.M. Kovalenko, I.V. Lysenko, and L.M. Panchenko, *Ukr. revmatologichnyi zhurnal*, **3**, No. 25: 45 (2006).

Вплив калікс[4]арену C-145 на гемостаз *in vivo* та *in vitro*

Е.В. Луговської, В.О. Чернищенко

Інститут біохімії імені О.В. Палладіна НАН України, Київ, Україна
bio.cherv@gmail.com

Дослідження дії калікс[4]арен-метилен бісфосфонової кислоти (C-192) та її натрієвої солі C-145 (рис. 1) показали їхню здатність ефективно інгібувати формування тривимірної сітки фібрину — каркасу тромбу. C-192 та C-145 специфічно інгібують перший етап полімеризації — формування протофібрил ($IC_{50} = 0,5 \cdot 10^{-6}$ та $IC_{50} = 2,5 \cdot 10^{-6}$ відповідно) [1]. Метою даної роботи було дослідження впливу калікс[4]арену C-145 на коагуляційну та тромбоцитарну ланки системи гемостазу за умови введення лабораторним тваринам *in vivo* та у модельній системі *in vitro*. Для цього C-145 вносили у плазму крові *in vitro* у кінцевій концентрації 40 μM . Еквівалентну кількість, з розрахунку на загальний об'єм крові тварини, вводили кролям *in vivo* [2].

Показано, що C-145 як *in vitro*, так і *in vivo* подовжує час зсідання плазми крові в тестах протромбіновий час (ПТЧ) та активований частковий тромбопластиновий час (АЧТЧ) в 1,5 та 1,3 рази відповідно.

Функціональний стан тромбоцитів кроля аналізували з використанням методів агрегатометрії та протокової цитометрії. Було показано, що C-145 не змінював форму та гранулярність тромбоцитів та не пригнічував їхню агрегацію *in vitro*. Водночас, *in vivo* вже через 2 години після внутрішньовенного введення C-145, пул інтактних тромбоцитів у лабораторних тварин зменшувався на 50%, а їхня здатність до агрегації знижувалась на 90%.

Для збереження інгібіторного ефекту C-145 на полімеризацію фібрину та зниження надмірної антитромбоцитарної дії *in vivo*, C-145 вводили кролям у діапазоні концентрацій 4,6–46 μM . Було знайдено концентрацію C-145 (15–20 μM), яка забезпечує стійкий антиполімеризаційний ефект *in vivo* та не пригнічує функціональний стан тромбоцитів (рис. 2).

Для визначення впливу калікс[4]арену C-145 на проліферацію ендотеліоцитів *in vitro* було використано клітинну лінію ендотеліоцитів аорти свині (РАЕ). За дії C-145 спостерігали зменшення кількості апоптичних клітин, збільшення популяції клітин проліферативного пулу G2/M+S та збільшення кількості живих клітин на 15–25%. У дослідях *in vivo* активації ендотелію, яку визначали за зміною рівню PAI-1 у плазмі крові, виявлено не було.

Таким чином, проведено комплексний порівняльний аналіз дії C-145 на коагуляційну та клітинну ланки системи гемостазу *in vitro* та *in vivo*. Показано, що інгібіторний вплив C-145 на полімеризацію фібрину, виявлений *in vitro*, повною мірою зберігається при його внутрішньовенному введенні *in vivo*. Визначено дозу для введення C-145, яка уможливило досягнути бажаного антитромбоцитарного ефекту і водночас уникнути надмірного антитромбоцитарного ефекту.

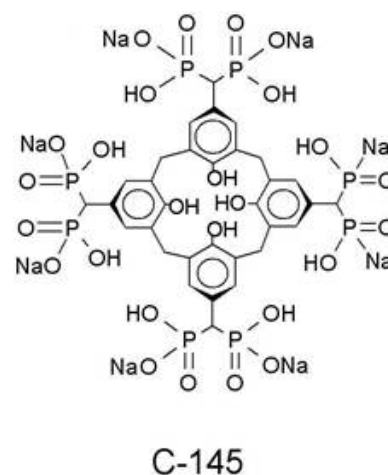


Рис. 1. Структурна формула калікс[4]арену C-145.

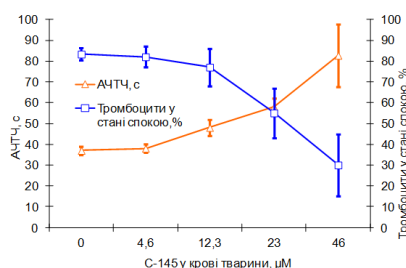


Рис. 2. Залежність часу зсідання плазми крові кроля та функціонального стану тромбоцитів від концентрації калікс[4]арену C-145, введеного внутрішньовенно.

1. E.V. Lugovskoy, P.G. Gritsenko, T.A. Koshel et al., *FEBS Journal*, **278**: 1244 (2011).
2. V.O. Chernyshenko, D.S. Korolova, V.E. Dosenko et al., *Pharmaceutica Analytica Acta*, **6**, No. 8: 1 (2015).

Синтез нанокристаллов золота и исследования их селективного токсического действия на раковые клетки

А.В. Чевычало¹, В.Р. Эстрела-Льопис¹, П.М. Литвин², Е.М. Фесенко³, И.А. Штонь⁴

¹Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренка НАН Украины, Киев

²Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарёва НАН Украины, Киев

³Институт физики НАН Украины, Киев

⁴Институт експериментальної патології, онкології і радіобіології ім. Р.Е. Кавецького НАН України, Київ, Україна
victorio.estrela@gmail.com

Цель работы — создание новых эффективных противоопухолевых препаратов с повышенной селективностью действия и минимальной токсичностью на основе таргетных (селективных) к раковым клеткам и опухолям нанокристаллов-нанопризм золота-Нкр Au с квазимонодисперсным распределением по размерам (50–80 нм) и толщине (10–15 нм). Такие нанопризмы получены методом «зелёного» синтеза (здесь анионные полисахариды-ПС микроводоросли *Chlorella vulgaris* используются как восстановители и стабилизаторы) с применением перекиси водорода в качестве катализатора зародышеобразования. Оптимальные условия синтеза нанопризм золота-Нкр AuПС установлены в комплексе электрокинетических, адсорбционных, оптической, ТЭМ, АСМ микроскопии и спектральных исследований.

Взаимодействие Нкр AuПС с раковыми или здоровыми клетками изучено в комплексе экспериментов по определению коллоидпоглощения, кинетики гетерокоагуляции и цитотоксического эффекта методами оптической, электронной и атомно-силовой микроскопии, микро-Раман-спектроскопии в опытах *in vitro* и *in vivo*.

Показано, что Нкр AuПС селективно инактивируют клетки рака крови (линии *Jurkat*, *Namalwa*) по сравнению с нормальными лимфоцитами — за 40 мин контакта при концентрации кристаллов 10 мкг/мл погибают 50% раковых клеток и менее 10% нормальных. Установлена дозозависимость такого цитотоксического эффекта. Его селективность обусловлена наличием определённых групп ПС хлореллы, которые избирательно связываются с лектинами мембран раковых клеток.

Установлены оптимальные условия модификации Нкр AuПС фотосенсибилизатором фотолоном и в опытах *in vivo* (мыши) показано, что их применение в фотодинамической терапии более чем в 4 раза замедляет рост карциномы лёгких Льюиса, по сравнению со стандартным методом ФДТ, основанным на применении чистого фотолона.

Применение нанозолота связано, прежде всего, с его нетоксичностью. Полисахариды — нетоксичны, биосовместимы и биоразлагаемы. Таким образом, из двух безвредных нанообъектов создан прототип препарата, который обладает селективной токсичностью к клеткам рака.

Х-оптогенетика і Х-оптотерапія — нові можливості таргетного неінвазійного впливу на органи і системи

Я.М. Шуба

Інститут фізіології ім. О.О. Богомольця НАН України, Київ, Україна
yshuba@biph.kiev.ua

Природа створила багато біомакромолекул, функціональний стан яких залежить від поглинання світла. Найбільш відомим прикладом такої макромолекули є фоточутливий білок родопсин — G-білок-спряжений рецептор сітківки ока, який бере участь у сприйнятті зорової інформації. Порівняно недавно із одноклітинної зеленої водорості *Chlamydomonas reinhardtii* були виділені білки — каналродопсини (ChR1, ChR2), які функціонують як світлокеровані іонні канали, задіяні у фототаксисі [1]. Створення рекомбінантних аналогів цих каналів дало початок новому напрямку — оптогенетиці. На додаток до фотоактивованих білків було також створено багато синтетичних фоточутливих молекул (ФЧМ) найрізноманітніших біологічних класів, відомих під назвою caged-сполуки (caged compounds), які перетворюються із біологічно Інертною в біологічно активну форму під дією світлового опромінення [2]. Як природні, так і синтетичні ФЧМ знаходять широке застосування у сучасних дослідженнях і модельних експериментах *in vivo*, але величезні можливості і перспективи їх впровадження в практичну медицину гальмуються непрозорістю біологічних тканин для видимого світла і неможливістю його доставки до глибоко розташованих ділянок організму неінвазійними методами.

Нещодавно було запропоновано вирішення цієї проблеми шляхом використання ФЧМ у комбінації з біосумісними наночастинками, серцевина яких зроблена із сцинтиляційного матеріалу (біосумісні сцинтиляційні наночастинки, БСН), який у відповідь на поглинання кванту високопроникного рентгенівського випромінювання (X-ray) емітує квант видимого світла [3, 4] (звідси назви Х-оптогенетика, Х-оптотерапія). До поверхні БСН додатково приєднуються таргетні антитіла, які забезпечують їх приставання до клітин-мішеней. Ідея полягала в тому, щоб одночасно із експресією у клітинах-мішенях бажаної ділянки організму каналродопсину, або введенням в неї caged-сполуки доставити в цю ж ділянку також БСН. За відсутності видимого світла потрібної довжини хвилі каналродопсин, або caged-сполука залишаються біологічно інертними не приводячи до побічних наслідків, навіть, будучи присутніми поза межами бажаної ділянки. Фокусування на цю ділянку рентгенівського променя приводить до локального перевипромінювання БСН видимого світла потрібної довжини хвилі, яке в свою чергу активує каналродопсин, або вивільнює діючу складову caged-сполуки. Іонний струм через каналродопсин може впливати у бажаному напрямку на біоелектрогенез клітин-мішеней, або внутрішньоклітинний іонний гомеостаз, а діюча складова caged-сполуки викликати потрібну фармакологічну дію. Кожен з цих ефектів може бути використаний для дослідницьких цілей, або з метою терапії.

В доповіді будуть розглянуті можливості і перспективи цього підходу.

1. F. Schneider, C. Grimm, and P. Hegemann, *Annu. Rev. Biophys.*, **44**: 167 (2015).
2. G. C. Ellis-Davies, *Nat. Methods*, **4**, No. 8: 619 (2007).
3. Y. M. Shuba, *Use of scintillator-based nanoparticles for in vivo control of light-sensitive bioactive molecules* [USPTO. US Pat. Publication No. US20140219922 A] (2014).
4. R. Berry, M. Getzin, L. Gjesteb, and G. Wang, *Photonics*, **2**, No. 1: 23 (2015).

Вплив наноматеріалу на формування ембріонів свиней *in vitro*

О.В. Щербак¹, Н.П. Галаган², П.А. Троцький¹, С.І. Ковтун¹

¹Інститут розведення і генетики тварин імені М.В. Зубця НААН України, Чубинське, Україна

²Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка, Київ, Україна

ov19792006@yandex.ru

Високодисперсний кремнезем (ВДК) широко застосовується для виготовлення лікарських засобів як допоміжна речовина, тому що в межах певних концентрацій є фізіологічно нешкідливим і сумісним із біологічною системою. ВДК має розвинену вкрити гідроксильними групами поверхню, яка виявляє високі адсорбційні властивості щодо багатьох речовин. Заміщення гідроксилів синтетичними або природними сполуками дає можливість створювати на його основі іммобілізовані біологічно активні препарати пролонгованої та адсорбційної дії. Закріплення на поверхні ВДК деяких вуглеводів дозволило одержати нанобіоматеріали (НБМ), які при додаванні їх до кріосередовищ сприяли зростанню виживаності розморожених сперматозоїдів [1–3].

Ми досліджували вплив ВДК А-300 із $S_{\text{пит}} = 285 \text{ м}^2/\text{г}$ (м. Калуш, Україна), який попередньо прожарювали 2 години за температури 200°C (ВДК $t200^\circ\text{C}$) при формуванні ембріонів свиней *in vitro*. Для оцінки *in vitro* біологічної активності 0,001%-ої концентрації ВДК $t200^\circ\text{C}$ застосували кріоконсервовані еякульовані сперматозоїди трьох кнурів миргородської породи із банку генетичних ресурсів тварин ІРГТ ім. М.В. Зубця НААНУ. Встановлено, що після розморожування сперматозоїдів проявляли в середньому активність на рівні $16,7 \pm 3,33\%$. Цей показник у контролі знизився упродовж 30 хв. лише на 1,7% ($15,0 \pm 2,89\%$). Після перебування сперматозоїдів у середовищі, що містило ВДК $t200^\circ\text{C}$ у 0,001%-ій концентрації упродовж 30 хвилин відбулося зниження активності гамет на 3,4%. Загальний час виживаності сперматозоїдів у контролі сягав п'ять годин, а в дослідній групі перевищив цей показник на 30 хвилин. Додавання ВДК $t200^\circ\text{C}$ у концентрації 0,001% до середовища, яке містило деконсервовані сперматозоїди спричинило зміну його в'язкості, що в свою чергу вплинуло на активність та загальний час виживаності гамет.

Наступні наші дослідження були спрямовані на оцінку ембріонального розвитку свиней *in vitro* за застосування вищевказаної концентрації ВДК $t200^\circ\text{C}$. Для заморожування використовували ооцит-кумулюсні комплекси свиней породи ландрас. Вплив ВДК $t200^\circ\text{C}$ оцінювали за результатами дроблення поза організмом ембріонів, отриманих з деконсервованих гамет. Зиготи розділяли на дві групи: дослідна ($n = 72$), в якій культивування проводили в середовищі, яке ВДК $t200^\circ\text{C}$ і контрольна ($n = 66$), в якій культивування проводили без додавання наноматеріалу. Встановлено, що рівень дроблення *in vitro* ембріонів свиней в дослідній групі був вищим на 8,7%, порівняно з контролем (28,8%, 19 із 66). Також встановлено, що додавання ВДК $t200^\circ\text{C}$ у середовище для культивування *in vitro* ембріонів свиней сприяло збільшенню на 3,8% кількості розвинених ембріонів, порівняно із контролем (4,5%, 3 із 66). Таким чином, ВДК $t200^\circ\text{C}$ в концентрації 0,001% вплинув на кріорезистентні властивості ооцит-кумулюсних комплексів, в наслідок чого збільшилась кількість сформованих ембріонів *in vitro*, що також призвело до отримання більшої кількості ембріонів.

Отже, нами встановлено, що рівень формування ембріонів свиней *in vitro* за використання ВДК $t200^\circ\text{C}$ в концентрації 0,001% із кріоконсервованих яйцеклітин досягає 37,5% (27 із 72), а загальний час виживаності кріоконсервованих еякульованих сперматозоїдів кнурів подовжено до 5,5 годин.

1. В.П. Буркат, С.І. Ковтун, *Біотехнологія*, 3: 7 (2008).
2. В.П. Буркат, С.І. Ковтун, Н.П. Галаган, *Актуальные проблемы биологии воспроизводства животных* (Дубровицы–Быково: 2007).
3. Н.П. Галаган, *Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья* (Москва–Белгород: 2006).

Секція 8

**Супрамолекулярні структури,
аерогелі, колоїдні системи**

Калікс[4]арен C-90 як перспективна супрамолекулярна сполука для регуляції активності Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази плазматичної мембрани гладеньком'язових клітин

Т.О. Векліч¹, О.А. Шкрабак¹, Р.В. Родік², В.І. Кальченко², С.О. Костерін¹

¹Інститут біохімії ім. О.В. Палладіна НАН України, Київ, Україна

²Інститут органічної хімії НАН України, Київ, Україна

veklich@biochem.kiev.ua

Транспортна Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРаза плазматичної мембрани (ПМ) у випадку гладеньких м'язів (ГМ) має фундаментальне значення у підтриманні фізіологічної концентрації Ca^{2+} у міоцитах, за рахунок компенсації пасивного потоку іонів Са в клітину, який відбувається в спокої. Вона використовує енергію гідролізу АТР для відкачування Ca^{2+} із клітини проти градієнта концентрації, що існує між зовнішньо- та внутрішньоклітинним середовищем. З огляду на вищезазначене перспективним є пошук сполуки, яка дозволяла б змінювати активність Ca^{2+} -помпи ПМ. З цієї точки зору цікавими є каліксарени, оскільки в попередніх дослідках нами було знайдено, що калікс[4]арен C-90 здатний селективно (відносно інших АТР-гідролаз ПМ) інгібувати активність Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази ($I_{0,5} = 20,2 \pm 0,5$ мкМ). За результатами конфокальної мікроскопії C-90 (20 мкМ) транзійтно підвищує концентрацію внутрішньоклітинного Ca^{2+} .

Метою цієї роботи було з'ясувати біохімічні та фізико-хімічні закономірності впливу калікс[4]арену C-90 та його аналогів на активність Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази ПМ клітин ГМ. Калікс[4]арени були синтезовані і охарактеризовані із використанням методів ЯМР та інфрачервоної спектроскопії член-кор. НАНУ В.І. Кальченком та його колегами (Інститут органічної хімії НАНУ). Експерименти були виконані на суспензії клітин міометрія та фракції ПМ, обробленій 0,1% розчином дигітоніну.

Ми показали, що структурний фрагмент C-150 (суто каліксаренова «платформа») та модельна сполука М-1 (функціоналізує верхній вінець «платформи») незначно (на 13,0%) знижують активність Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази ПМ. Було досліджено вплив аналогів C-90, які відрізнялися за кількістю та розташуванням сульфоніламідинових груп на верхньому вінці калікс[4]аренового макроциклу. За інгібіторним ефектом аналоги можна розташувати в ряд: C-90 (має 4 амідинові групи) — $I_{0,5} = 20,2 \pm 0,5$ мкМ, C-716 (має 2 дистальні амідинові групи) — $I_{0,5} = 53,4 \pm 3,5$ мкМ, C-772 (має 2 латеральні амідинові групи) $I_{0,5} = 168,3 \pm 21,1$ мкМ ($n = 5$). Отже, серед зазначених аналогів калікс[4]арен C-90 інгібує активність транспортної АТРази ПМ найбільш ефективно.

Перевіряючи спорідненість зазначеного ензиму до АТР, іонів Mg та Са в залежності від концентрації калікс[4]арену C-90, а також його вплив на кооперативний ефект та на максимальну швидкість гідролізу АТР, ми встановили, що у всіх трьох випадках спостерігалось суттєве зменшення максимальної швидкості гідролізу АТР, що у поєднанні з відсутнім впливом на константи спорідненості свідчить про неконкурентний механізм інгібування калікс[4]ареном C-90 Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРазної активності.

Також було показано, що C-90 (50 мкМ), подібно до утеротоніку окситоцину, призводить до зменшення ефективного гідродинамічного діаметру гладеньком'язових клітин, виміряного за допомогою ЛКС, до 74 % відносно контролю, що свідчить про скорочення міоцитів.

Таким чином, дані цієї роботи можуть слугувати підґрунтям для наступної розробки, на основі калікс[4]арену C-90, ефективного інгібітора Ca^{2+} , Mg^{2+} -АТРази ПМ, що, в свою чергу, матиме важливе значення для подальшого з'ясування мембранних механізмів Ca^{2+} -обміну у ГМ, зокрема, під час вивчення ролі ПМ в забезпеченні електромеханічного спряження в них. Результати, що були одержані, можуть бути корисними для подальших досліджень, спрямованих на використання каліксаренів як потенційних фармакологічних сполук, здатних модулювати скоротливу функцію матки при деяких патологіях скоротливої активності ГМ.

Дія калікс[4]аренів на транспорт Ca^{2+} , електричний потенціал та активність електрон-транспортного ланцюга в мітохондріях гладенького м'язу

**Ю.В. Данилович¹, Г.В. Данилович¹, О.В. Коломієць¹,
Р.В. Родік², В.І. Кальченко², С.О. Костерін¹**

¹Інститут біохімії ім. О.В. Палладіна НАН України, Київ, Україна

²Інститут органічної хімії НАН України, Київ, Україна

danylovych@biochem.kiev.ua; vik@bpici.kiev.ua

Серед широкого спектру функцій мітохондрій (біоенергетика, перебіг універсальних метаболічних процесів, джерело активних форм кисню, життя та смерть клітини тощо), які обумовлюють ключову роль цих органел для нормальної життєдіяльності клітин, чільне місце посідає їх значення в підтриманні внутрішньоклітинного Ca^{2+} -гомеостазу. Доведено, що мітохондрії в клітинах гладеньких м'язів є високоємнісним Ca^{2+} -депо, здатні термінувати Ca^{2+} -сигнал і підтримувати низьку фізіологічно-значущу концентрацію цього катіона в цитозолі, захищаючи клітини від Ca^{2+} -перевантаження. У зв'язку із першочерговим значенням іонів Ca для функціонування мітохондрій актуальним стає пошук екзогенних нетоксичних сполук, які б мали змогу ефективно діяти на їхні Ca^{2+} -транспортувальні системи. Останні роки значна увага світової біологічної науки приділяється каліксаренам, які, зокрема, специфічно впливають на катіон-транспортувальні системи субклітинних структур гладенького м'язу.

Метою представленої роботи було дослідити біохімічні закономірності дії калікс[4]аренів з різною модифікацією фосфонових залишків по верхньому вінцю каліксаренової чаші — C-97, C-99, C-107 — на транспорт Ca^{2+} в мітохондріях міометрія, поляризацію внутрішньої мітохондріальної мембрани та ефективність роботи електрон-транспортного ланцюга.

Вибрані калікс[4]арени (100 нМ) пригнічують енергозалежну акумуляцію Ca^{2+} ізольованими мітохондріями. Досліджувані сполуки знижують концентрацію Ca^{2+} в матриксі ізольованих мітохондрій та стимулюють вивільнення попередньо накопиченого Ca^{2+} . Останній факт свідчить на користь можливої стимуляції калікс[4]аренами $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^{+}$ -обмінника, що і підтверджується в досліджах. Вибрані макроцикли прискорювали вивільнення раніше акумульованого Ca^{2+} з матриксу мітохондрій за умови активації $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^{+}$ -обмінника, який функціонує в електрогенному режимі, що може призводити до додаткової поляризації внутрішньої мітохондріальної мембрани. Це явище дійсно спостерігається в експерименті, про що свідчить транзйентне (близько 5 хв) зростання флуоресценції потенціалчутливого зонда $\text{DiOC}_6(3)$.

Функціональну активність електрон-транспортного ланцюгу мітохондрій можна проаналізувати, використовуючи власну флуоресценцію коензимів NADH та FAD. За постійної концентрації досліджуваних аденинових нуклеотидів в мітохондріях зміни їхньої флуоресценції відображають саме окисно-відновний стан цих сполук — результат активності відповідних комплексів дихального ланцюгу. За дії калікс[4]аренів спостерігається зниження рівня флуоресценції NADH. Це може бути обумовлено послідовно двома причинами: початковою стимуляцією комплексу I, та, внаслідок активованого калікс[4]аренами виходу Ca^{2+} з мітохондрій, наступним зниженням інтенсивності функціонування Ca^{2+} -залежних дегідрогеназ циклу трикарбонових кислот, що також зменшує рівень NADH. Поряд з цим спостерігається відсутність змін флуоресценції від FAD.

Отже, дія калікс[4]аренів на Ca^{2+} -транспортувальні системи мітохондрій спрямована на зниження концентрації Ca^{2+} у матриксі. Аналіз флуоресцентної відповіді NADH та FAD свідчить, що вплив калікс[4]аренів на функціональну активність електрон-транспортного ланцюга пов'язаний із пригніченням Ca^{2+} -залежних NAD-вмісних дегідрогеназ.

Секція 9

Діагностика і моделювання наноструктур та нанорозмірних систем

**Теоретична модель малокутового багатократного розсіювання
у об'єктах наноіндустрії та медицини**

**С.В. Дмитрієв, В.Б. Молодкін, М.Г. Толмачов, І.Е. Голентус,
В.В. Лізунов, О.П. Васькевич**

Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна
dsv2003@ukr.net

Створено теоретичні і експериментальні основи малокутового розсіювання (дифузної дифрактометрії) з врахуванням ефектів багатократності для діагностики об'єктів живої та неживої природи наноіндустрії та медицини. При цьому побудовано теоретичну модель, яка самоузгоджено враховує взаємний вплив явищ дифракції (малокутової), поглинання і заломлення та екстинкції випромінювання при формуванні структурної чутливості картини малокутового розсіювання.

Врахування багатократного розсіювання, тобто динамічний квантово-механічний розгляд, показало суттєвий прояв відкритого нещодавно авторами дисперсійного механізму впливу недосконалостей структури на картину розсіювання. Тобто показана необхідність врахування впливу недосконалостей на коефіцієнт заломлення (а не тільки на дифракцію) як для кристалічних, так і некристалічних об'єктів.

Побудовану теоретичну модель опису малокутового розсіювання адаптовано врахуванням дзеркального відбиття променів для проведення досліджень у відповідних поширених експериментальних умовах.

У випадку кристалічних об'єктів в малокутовому розсіюванні (коли дифузне розсіювання концентрується поряд з променем, що проходить) враховано внесок також від дифузного розсіювання поблизу дифрагованого променя за рахунок його багатократного перерозсіювання на періодичній частині кристалу.

Побудована модель суттєво розширила функціональні можливості (чутливість та інформативність) діагностики методом малокутового розсіювання.

Stochastic model of stationary patterns formation during ion sputtering

I.O. Lysenko

Institute of Applied Physics, N.A.S. of Ukraine, Sumy, Ukraine
i.lysenko@ipfcentr.sumy.ua

Surface morphology change during ion sputtering with fabrication of nanoscale structures has attracted considerable attention due to their application in electronics. Numerous experimental researches made it possible to establish the key parameters that govern the behaviour of a specimen during sputtering.

The main theoretical approaches for the surface morphology change studying are based on the Kardar–Parisi–Zhang model. Well known that the processes of pattern formation on the surface during sputtering can be satisfactorily described by the Kuramoto–Sivashinsky equation (KSE) for the height field of the irradiated surface [1]. The introduction of fluctuations for the surface height field in the form of a multiplicative Langevin source responsible for the sputtering angle spread allows to study statistical side of surface effects and determine the main deterministic processes for morphological instabilities for various evolution stages [2]. The standard KSE solution do not predict the formation for a plain surface. But it can be achieved by introduction of stabilizing parameter, responsible for redistribution of knocked-out atoms.

After all these generalizations, stabilizing Kuramoto–Sivashinsky equation (SKS) takes a form:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\alpha h + \gamma \frac{\partial h}{\partial x} + v_x \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + v_y \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} + \frac{\lambda_x}{2} \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right)^2 + \frac{\lambda_y}{2} \left(\frac{\partial h}{\partial y} \right)^2 - K \nabla^4 h. \quad (1)$$

All parameters can be determined by the target material and irradiation conditions, that are, the ion penetration depth a , angle of sputtering flux incidence θ , flux J , and kinetic energy of ions ϵ . More detailed information can be found here [3]. In further investigations, we considered anisotropic system where $v_x \neq v_y$ and $\lambda_x \neq \lambda_y$.

For such SKS equation (1), linear stability analysis was made and were defined all ranges of parameters where patterning is possible. Using these data, we numerically obtained seven possible stationary surface pattern types and defined relevant conditions. Comparison of stabilizing parameter influence for the first three areas was shown in Fig. For every pattern, we analysed the point defects evolution and build relevant dependences.

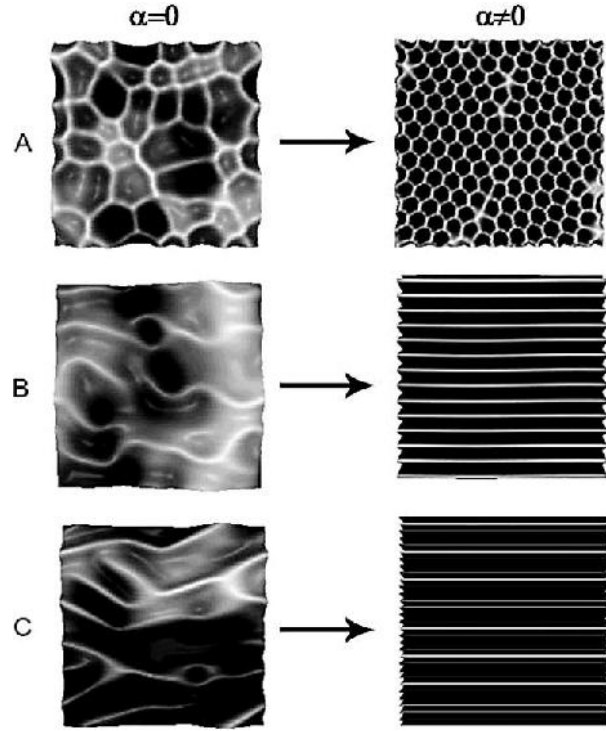


Fig. Surface evolution comparison for stabilizing parameter $\alpha = 0$ and in the vicinity of its critical value $\alpha = \alpha_c$.

1. R.M. Bradley and J.M.E. Harper, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6**: 2390 (1988).
2. D.O. Kharchenko, V.O. Kharchenko, I.O. Lysenko et al., *Phys. Rev. E*, **82**: 061108 (2010).
3. M. Makeev and A.-L. Barabashi, *Appl. Phys. Lett.*, **71**: 2800 (1997).

Моделювання наноструктурних процесів у рудних матеріалах і пелоїдах

В.А. Прокопенко^{1,2}, О.А. Циганович¹, І.Г. Ковзун¹,
С.В. Нетреба¹, В.О. Олійник¹, О.М. Нікіпелова³

¹Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, Київ, Україна

²Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Київ, Україна

³ДУ «Український науково-дослідний інститут медичної реабілітації і курортології», Одеса, Україна
gr.k.ibcc@ukr.net

З використанням колоїдно-хімічних методів дослідження наноструктурних процесів в залізооксидно-силікатних рудних матеріалах (ЗСРМ) розглянуті, теоретично та експериментально підтверджені на модельних системах і пристроях механізми механохімічних і на노хімічних трансформацій в земній корі і в техногенних умовах основних мінеральних складових ЗСРМ — кварцу, силікатів, оксидів і гідроксидів заліза. Показано, що зміни мінералогічного складу і наноструктурні перетворення в щільних гірських породах і осадових дисперсних ЗСРМ, наприклад пелагічних осадах (пелоїдах), можуть бути вдало змодельовані у випадку виконання двох умов: По-перше, при прикладанні до них теоретичних методів фізико-хімічної геомеханіки нанорозмірних взаємодій. По-друге, при досягненні достатньо суворого експериментального обґрунтування взаємозв'язку фізико-хімічних явищ на контактних нанорозмірних границях розділу фаз з механічними, механохімічними і нанохімічними процесами. Так, наприклад, моделювання нанохімічних мікробіологічних процесів в осадових рудах і пелоїдах за допомогою механічних, хімічних і реологічних методів дозволило оцінити в них роль продуктів метаболізму і наноструктурних перетворень оксидних сполук заліза; моделювання наноструктурних перетворень сполук гідроксидів заліза в окисно-відновних умовах з утворенням наночастинок лепідокрокиту, гетиту і магнетиту, які сприяють диспергуванню щільних і осадових ЗСРМ за рахунок кристалізаційного тиску, який утворюється у порах і тріщинах ЗСРМ оксидними залізними наночастинами, дозволило оцінити вплив розмірів нанокристалітів та умов їх отримання на наноструктурні процеси у силікатах; моделювання наноструктурних перетворень чистого і забрудненого оксидами заліза кварцового піску і силікатів, що сприяють при різних механічних навантаженнях або руйнуванню твердих частинок дисперсій кварцу і силікатів за механізмом нанохімічного диспергування в умовах турбулентної течії, або наноструктурній перебудові дисперсій за механізмом ізотермічної перегонки в умовах ламінарної течії, уможливило оцінити вплив механічних трансформацій на наноструктурні процеси; моделювання мінералогічних процесів в земній корі, в пелоїдах і в техногенних осадах за допомогою пристрою для ротаційно-корозійного диспергування методу РФА *in situ* дозволило розширити можливості оцінки мінералогічних наноструктурних перетворень в ЗСРМ.

1. В.А. Прокопенко, І.Г. Ковзун, З.Р. Ульберг, *Вісник НАН України*, **10**: 52 (2014).
2. Н.В. Перцов, *Коллоидный журнал*, **60**, № 5: 629 (1998).
3. С.В. Нетреба, *Кінетичні закономірності колоїдно-хімічних та нанохімічних трансформацій в системі Fe⁰(Ст. 3)–H₂O–O₂* (Дис. к.х.н.) (Київ: ІБКХ ім. Ф.Д. Овчаренка: 2015).

Рентгенівський аналіз зразків, які містять наночастинки карбіду кремнію

**М.М. Філоненко¹, В.І. Кашковський², В.О. Євдокименко²,
Д.С. Каменських², В.В. Вахрін²**

¹Національний педагогічний університет імені М.П. Драгоманова, Київ, Україна

²Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ, Україна

mfilonenko@ukr.net

Карбід кремнію (карборунд) — це матеріал з унікальними властивостями, такими як високі механічна міцність та теплопровідність, низька електропровідність і хімічна інертність. Поєднання цих характеристик відкриває нові можливості для розробки нового покоління МЕМС для більш складних задач ніж може забезпечити Si. Ширина забороненої зони SiC (2,36–3,23 eV, в залежності від політипу) робить його базовим матеріалом для напівпровідникових приладів, що працюють в екстремальних умовах [1, 2].

Карбід кремнію було отримано з кремнійвмісної рослинної сировини.

Рентгенівські дослідження зразків проводили за допомогою дифрактометра MiniFlex 600 (Rigaku, Японія) з використанням монохроматичного CuK_α -випромінювання ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Рентгенівська трубка працювала в такому режимі: напруга — 40 кВ, струм — 15 мА. Швидкість сканування — $1\text{--}4^\circ/\text{хв}$, а діапазон кутів сканування 2θ — від 10 до 100° . Інтерпретацію фазового складу проводили з використанням аналітичного програмного забезпечення PDXL-2.

Аналіз рентгенівських дифрактограм отриманих порошків показав, що в наших експериментах утворюється суміш двох кристалічних фаз — карбіду кремнію політипу 3C та графіту, 81 та 19%, відповідно. Основні параметри кристалічної ґратки отриманих фаз наведено в таблиці.

ТАБЛИЦЯ. Основні параметри кристалічної ґратки 3C-SiC та графіту.

Характеристика	3C-SiC	Графіт.
Тип кристалічної ґратки	Кубічна	Орторомбічна
Просторова група	$216: F\bar{4}3m$	$69: Fmmm$
Параметри кристалічної ґратки	$a = 4,3495 \text{ \AA}$	$a = 2,4560 \text{ \AA}$
	$b = 4,3495 \text{ \AA}$	$b = 4,2540 \text{ \AA}$
	$c = 4,3495 \text{ \AA}$	$c = 6,6960 \text{ \AA}$

Після додаткової термообробки при $T \sim 1900 \text{ K}$ в потоці азоту отримано матеріал, що містить лише кристалічну фазу 3C-SiC.

Розміри кристалітів визначали за формулою Селякова–Шеррера:

$$L = \frac{k\lambda}{B \cos \theta}, \quad (1)$$

де L — середній розмір кристалітів (нм), k — стала Шеррера, яка залежить від форми кристаліту (для кубічних частинок $k = 0,94$); λ — довжина характеристичного рентгенівського випромінювання CuK_α , B — ширина рефлексу на половині його висоти.

Для карбіду кремнію середній розмір кристалітів — $18,2\text{--}22,2 \text{ нм}$, а для графіту — $16,9\text{--}18,3 \text{ нм}$.

1. R. Bogue, *Sensor Review*, **36**, No. 3: 225 (2016).
2. S.-W. Park, J.-C. Kim, B.-K. Kim, and D.-W. Kim, *Journal of the American Ceramic Society*, **99**, No. 6: 1885 (2016).

Теоретичні розрахунки ІЧ-спектру фуллереноподібної молекули діоксиду силіцію $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$

О.В. Філоненко, В.В. Лобанов

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ, Україна
filonenko_ov@ukr.net

В останні роки значно зріс інтерес до дослідження матеріалів складених із порожнистих наносфер, зумовлений їх можливим потенційним використанням як контейнерів для доставки ліків, носіїв каталізаторів, а також мікрореакторів. Серед цих матеріалів, порожнисті наносфери кремнезему привертають високу увагу внаслідок їх низької вартості, унікальних механічних властивостей, високої термічної стабільності, розвиненої поверхні, пористості, хорошої біосумісності та нетоксичності. Розробка нових методів синтезу таких нано- та мікроструктур SiO_2 і дослідження їх структури на сьогоднішній день є актуальними задачами.

Більшість статей, щодо порожнистих кремнеземних наносфер сфокусовані на методах їх одержання та експериментальному дослідженні їх властивостей. Теоретичних робіт щодо структури та спектроскопічних характеристик таких кремнеземних матеріалів в літературі наявно дуже мало. Встановлення взаємозв'язків між молекулярною структурою та фізико-хімічними властивостями матеріалів є одним з найбільш важливих напрямків в матеріалознавстві, адже знання на атомному рівні структури є передумовою для створення матеріалів із заданими властивостями.

На сьогодні відомо, що протягом перших годин золь-гель синтезу в результаті гідролізу ТЕОС утворюються мономери силікатної кислоти з подальшою їх полімеризацією та формуванням зародків діаметром ~ 2 нм, структура яких нез'ясована. Існування силоксанових структур типу $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ ($R = \text{H}, \text{CH}_3$; $n = 8, 10, 12, \dots$) так званих олігомерних сілсесквіоксанів не виключає можливості утворення сферичних пустотілих молекул полісилоксанів при поліконденсації силікатної кислоти. Так, в роботі [1] теоретично обґрунтовано можливість утворення фуллереноподібних молекул силікатних кислот $(\text{SiO}_2)_N(\text{H}_2\text{O})_{N/2}$ ($N = 8, 20, 24, 28, 36, 60$) (рис.) як інтермедіатів при гідротермальному та золь-гель-синтезі кремнеземних матеріалів.

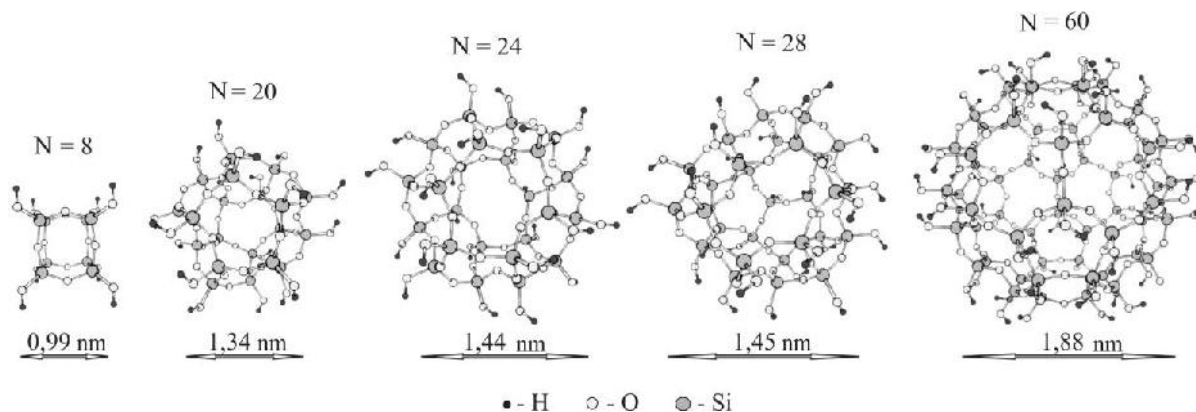


Рис. Рівноважна просторова структура полісилікатних кислот (n — ступінь полімеризації).

В даній роботі розраховано ІЧ-спектри молекул $(\text{SiO}_2)_N(\text{H}_2\text{O})_{N/2}$ на прикладі їх найменших за розміром представників з $N = 8$ та 20. Показано, що теоретично розрахований спектр молекули $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ узгоджується із експериментальним спектром наносфер, а тому, молекулу $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ та її гомологи можна використовувати при дослідженні синтезованих порожнистих наносфер ($d \approx 290$ нм).

1. О.В. Філоненко, В.В. Лобанов, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **4**, № 3: 260 (2013).

Секція 10

Технології отримання наноматеріалів

Осаждения двокомпонентного состава, что содержит магнитный материал, за допомогою магнетронної розпилювальної системи

О.М. Бевза, С.Б. Сидоренко, А.В. Мумладзе

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Київ, Україна
o.bevza@kpi.ua

Для вивчення впливу складу алюмініду на його структуру та властивості необхідно було забезпечити осаження двокомпонентної плівки з одного магнетронного джерела. Цими матеріалами були Al та Ni. Певна складність створення магнетронного джерела для нанесення плівки такого складу полягає в тому, що Ni є магнітним матеріалом, що шунтує магнітне поле та робить неможливим розпилення мішені.

Для вирішення подібних задач існує декілька методів. Наприклад, збільшують магнітний потік, для чого під мішенню по осі основного магнітного блоку розташовують центральний магніт і додатковий магнітний блок, що має нахилений вектор намагніченості. Для розпилення мішеней з більшим запасом матеріалу в зоні ерозії мішені виконують наскрізні прорізи перпендикулярні до поля, що шунтується, або використовують мішені, що одночасно є магнітопроводом магнітної системи [1–3]. Також для розпилення магнітних матеріалів використовують попередній нагрів та підтримання їх температури вище точки Кюрі на 10–15°C в процесі розпилення, що призводить до повної втрати мішенню своїх магнітних властивостей.

В процесі роботи була розроблена конструкція магнетронної розпилювальної системи мішень якої була виготовлена з немагнітного матеріалу (Al), а з магнітного матеріалу (Ni) були виготовлені полярні наконечники, що також розпилюються.

Для визначення геометричних розмірів елементів конструкції магнетрона, що розпилюються — мішені та полярних наконечників, був розроблений метод визначення співвідношення матеріалів в плівці, що осаджується при їх розпиленні. Кількість розпиленого матеріалу визначається площею зони ерозії даного матеріалу та його коефіцієнтом розпилення. Якісно, згідно розробленого методу, зона розпилення визначається як проекція на площину мішені області де на висоті 50–10 мм [4] від поверхні полярних наконечників та мішені відношення тангенціальної до нормальної складової магнітного поля не менше 1.

Для практичної перевірки результатів моделювання було розроблено, виготовлено та випробувано три комплекти мішень — полярні наконечники. В результаті проведених досліджень було встановлено, що запропонований метод, при своїй відносній простоті, забезпечує прогнозування складу плівки, що осаджується, при розпиленні мішені та полярних наконечників або багатокомпонентної мішені, з похибкою не більше 20%. Отриманий результат дозволяє використовувати даний метод для підбору геометричних розмірів мішені та полярних наконечників або елементів багатокомпонентної мішені для отримання необхідного співвідношення матеріалів в плівці, що осаджується.

1. В.Е. Минайчев, В.В. Одинок, Д.Д. Спиваков, Г.П. Тюфаева, *Обзоры по электронной технике. Сер. 7.М.: ЦНИИ «Электроника», 14: 1138 (1985).*
2. Б.С. Данилин, *Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок* (Москва: Энергоатомиздат: 1989).
3. А.И. Кузьмичев, В.И. Лобанов *Устройство для распыления магнитных материалов в вакууме* (Пат. 1707994 А1 СССР, заявл. 14.02.90).
4. А.И. Кузьмичев *Магнетронные распылительные системы* (Киев: Аверс: 2008).

Нанонакомпозитные полипропиленовые волокна: синтез и применение в качестве адсорбентов

Ю.В. Бондарь, С.В. Кузенко, В.М. Сливинский

Институт геохимии окружающей среды НАН Украины, Киев, Украина
juliavad@yahoo.com

Разработка различных методов модификации промышленно выпускаемых полимеров, создание на их основе новых функциональных материалов и расширение возможных сфер их применения является актуальной научно-технической задачей.

Полипропиленовые волокна и нетканые материалы являются перспективной основой для изготовления фильтрующих, адсорбционных и каталитических систем. Это обусловлено тем, что полипропилен (ПП) имеет не только прекрасные физико-химические характеристики (низкая плотность, эластичность, высокая химическая стойкость, нетоксичность), но и низкую стоимость.

Однако ПП — химически инертный и гидрофобный материал. Для придания ему химически-активной функции широкое использование получили радиационно-химические технологии и, в частности, метод радиационно-индуцированной прививочной полимеризации. Метод состоит в облучении полимерной матрицы источником высокоионизирующего излучения (гамма-излучения от ^{60}Co или ускоренные электроны), который инициирует реакцию прививочной полимеризации мономера с желаемой функциональной группой (группами). В результате этой реакции поверхность полимерной матрицы «обрастает» привитыми цепями (наномикрометровых размеров) и приобретает свойства функциональной группы привитого мономера при сохранении прочностных свойств первичной матрицы. Метод относится к инновационным «зелёным» технологиям. Его неоспоримыми преимуществами являются экономичность и эффективность использования для модификации больших площадей или локального участка поверхности (или объёма) промышленно выпускаемых полимеров (плёнок, гранул, волокон, нетканого материала) и готовых изделий. Вариации в экспериментальных условиях и природы прививаемого мономера (смеси мономеров) позволяет получать широкой ассортимент полимерных материалов с уникальными свойствами.

В Институте геохимии окружающей среды НАН Украины совместно с лабораторией электронных ускорителей Еунгнамского университета (Ю. Корея) были синтезированы сорбционно-активные полипропиленовые волокна с различными функциональными группами (карбокислыми, сульфокислотными, фосфорнокислыми, аминогруппами и др.). Высокая скорость сорбционных процессов, обусловленная волокнистой структурой, низкое аэро- и гидродинамическое сопротивление фильтрующего слоя, возможность использования различных текстильных форм обеспечивают успешное их применение для очистки воды и воздуха от нежелательных примесей, для сорбционного концентрирования ценных металлов и биологически активных веществ и др.

Новым перспективным направлением проводимых исследований является разработка методов синтеза нанонакомпозитных адсорбентов на основе полимерных волокон. Предложенная двухстадийная стратегия синтеза (радиационно-химическая модификация полимерных волокон с последующим *in situ* формированием неорганической фазы внутри привитых цепей) позволила синтезировать нанонакомпозитные адсорбенты для селективного извлечения радионуклидов (Cs, Sr, U, Ra, I, Cr) из мультикомпонентных растворов. Проводятся также работы по изучению возможности применения нанонакомпозитных волокон для селективного извлечения анионов (арсенат-, арсенит-, фосфат-, нитрат-ионов и др.) из загрязнённых растворов, каталитическому разложению хлорорганических соединений, получению волокон и текстильных материалов с бактерицидными свойствами.

Умови та механізм формування наноструктурованих зносостійких поверхневих шарів при зміні зовнішніх параметрів тертя та хімічного складу мідних сплавів

О.М. Грипачевський

Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова, Київ, Україна
gan@imp.kiev.ua

В останній час, для утворення поверхневих наноструктурованих шарів, що забезпечують підвищений рівень механічних характеристик, розвивається метод використання інтенсивної пластичної деформації, яка включає в себе застосування великих зсувних деформацій матеріалів під високим прикладеним тиском при відносно низьких температурах, яке дозволяє отримувати для різних металів і сплавів нанокристалічну структуру. Великий інтерес, в зв'язку з цим, викликають процеси, які спостерігаються в поверхнях матеріалів при терті.

В роботі проведено комплексне дослідження умов та механізму формування зносостійких наноструктурованих та ультрадисперсних шарів тертя на повітрі, в водноповітряному середовищі та в мастилі ЛС-ІП при зміні зовнішніх параметрів тертя та хімічного складу мідних сплавів. Методами мікрорентгеноспектрального аналізу, Оже-спектроскопії, рентгенівської емісійної спектроскопії, металографії та трансмісійної електронної мікроскопії вивчено багатшарову контактну зону, що утворюється в результаті термомеханічних дій на мікрооб'єми матеріалу в крапках контакту.

Показано, що з самого початку тертя, в результаті сильної адгезійної взаємодії, матеріал крапок контакту виноситься контртілом з зони тертя, а далі, повертаючись, повторно закріплюється на поверхні, зазнаючи ударне навантаження (рис. 1).

Встановлено, що при швидкості ковзання від 1 м/с до 4 м/с термомеханічні ударні дії в крапках зіткнення досягають потужності $2 \cdot 10^5$ Вт/см² яка виділяється за час 10^{-5} с., що достатньо для переведення матеріалу цих мікрооб'ємів в якісно новий структурно-нестійкий стан, при якому змінюється механізм пластичної деформації, відбувається аномальне масоперенесення елементів контактуючих тіл та кисню з робочого середовища. Продуктом загартування матеріалу, що утворюється після виходу мікрооб'єму з контакту, є наноструктуровані поверхневі шари Cu-Fe-O та Cu-Sn-Fe-O, які формують шароподібну зону вторинних структур (рис. 2), мають малу енергію зсуву та скорочують тривалість етапу припрацювання. Наноструктуровані сплави Cu-Fe-O та Cu-Sn-Fe-O екранують основний метал від зовнішніх впливів в сталому режимі тертя і забезпечують перехід до стаціонарного режиму роботи з мінімальними коефіцієнтом тертя та зносом. Показано, що наноструктуровані та ультрадисперсні зносостійкі шари, які утворюються на поверхні міді та мідних сплавів в умовах даного дослідження, по своєму хімічному складу, механічним властивостям, електронній структурі та характеру міжатомного зв'язку відрізняються від хімічних сполук CuO, Cu₂O, FeO, Fe₂O₃ та Fe₃O₄ та їх сумішей, а висока концентрація зовнішніх d-електронів атомів міді та збереження міжатомного зв'язку і електронної структури, характерних для металевого стану, дає основу припустити утворення в даному випадку наноструктурованих локальних зон тертя з незвичайною електронною будовою.



Рис. 1. Металографічне зображення. Торцевий шліф. А — контактна зона; В — метал основи.



Рис. 2. Контактна зона (електронно-мікроскопічне зображення).

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, Україна
maksimdor@ukr.net

Важливим етапом при синтезі керамічних матеріалів на основі шпінелі є отримання нано-дисперсних порошків. За поширеною методикою твердофазового синтезу порошки MgAl_2O_4 отримують безпосередньо спіканням оксидів магнію і алюмінію при температурі 1100–1600°C. Для зниження температури синтезу часто застосовують золь-гель метод. Так в статті [1] при температурі 800°C таким методом отримані нанопорошки шпінелі розміром 15–30 нм. Для синтезу гелю в якості «палива» запропоновані лимонна, щавлева кислоти і сечовина. Зниження температури синтезу досягається, в першу чергу, за рахунок виділення додаткового тепла, при виникненні екзотермічної реакції між вихідними компонентами. У нашій роботі в якості ліганду і пептизатору запропоновано використання гліцину. Також для синтезу порошків шпінелі застосовувалася трубчаста обертальна піч, розроблена і виготовлена на основі печі SNOL 30/1300 у Інституті проблем матеріалознавства НАН України.

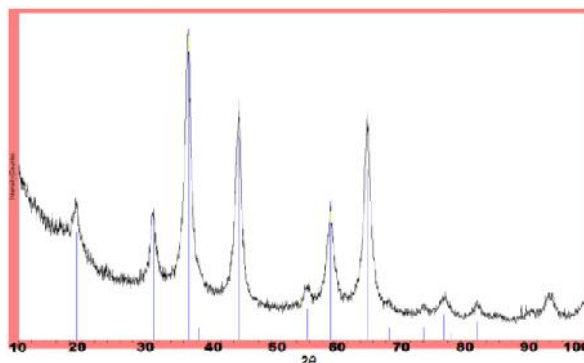


Рис. Рентгенограма зразка порошку, одержаного в результаті термооброблення прекурсору $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$. Дифракційні піки належать алюмомагнетизальній шпінелі MgAl_2O_4 .

Проведено золь-гель синтез прекурсорів для отримання порошків алюмомагнізійальної шпінелі з використанням магнезію азотнокислого $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, алюмінію азотнокислого $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ і гліцину з мольним співвідношенням 1:2:5. рН середовища регулювалося за допомогою 25%-го розчину аміаку. Встановлено, що при рН = 5,5 відбувається процес гелеутворення.

Отриманий гель сушили при температурі 80°C протягом 12 год. Висушений ксерогель подрібнювали і піддавали піролізу на повітрі при температурі 350°C. Після піролізу проводили подрібнення отриманого порошку і його термообробку у обертовій печі в повітряній атмосфері з підйомом температури до 750°C, витримкою протягом 3 год і наступним охолодженням.

Проведено рентгенофазовий аналіз синтезованих порошків. В результаті аналізу в зразку встановлено присутність фази алюмомагnezіальної шпінелі $MgAl_2O_4$ (рис.).

За рахунок процесу безперервного перемішування суміші порошків прекурсору $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ при обертанні печі під час синтезу, а також завдяки присутності вуглецю як відновника, вдалося знизити температуру отримання порошку шпінелі до 750°C і скоротити час синтезу до 3 год.

1. M. Y. Nassar, I. S. Ahmed and I. Samir, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **131**, No. 15: 329 (2014).

Технологія одержання гелевого нанодобрива для рослинництва

К.В. Калініченко, Г.М. Ніковська

Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, Київ, Україна
KirKa_@bigmir.net

В наш час стало загальновідомим, що найбільш раціонально використовувати добрива пролонгованої дії, в яких необхідні для рослин поживні речовини знаходяться в іммобілізованому стані. Нами розроблені високоефективні добрива в яких біоеlementи включені у біогелевий матрикс на основі відходів біологічного очищення муніципальних стічних вод [1]. Побічним продуктом при отриманні мулового добрива є надосадова рідина (муловий екстракт), котра містить сполуки важких металів (мікро- і макроelementів), вітаміни групи Б, амінокислоти та інші корисні для розвитку рослин нутрієнти.

Муловий екстракт був досліджений методами динамічного розсіювання світла (Zetasizer Nano S) і рентгенофазового аналізу.

Встановлено, що важкі метали (Cu, Fe, Zn, Mn, Co, Pb, Ni, Cr, Sr) знаходяться у формі екологічно безпечних малорозчинних наночастинок гідроксокарбонатних комплексів, що стабілізовані муловими полісахаридами. Наночастинки мають оптимальні для розвитку рослин розміри — 50–100 нм.

Вказані корисні речовини доцільно сконцентрувати і використовувати. Це може бути досягнуто шляхом сорбції рН-чутливими гідрогелями на основі акриламідів і акрилової кислоти. Набухання гідрогелю та практично повне включення в нього біоеlementів із зовнішнього розчину ефективно в нейтральній і слаболужній області рН [2]. Нанопори з діаметром 20–100 нм дозволяють проникати частинкам з відповідним діаметром у внутрішній простір гідрогелю. Таким чином, акриловий гідрогелевий матрикс із включеними в нього нутрієнтами з мулового екстракту є гелевим нанодобривом пролонгованої дії. Під дією корневих ексудатів рослин, що містять органічні кислоти з комплексоутворювальною дією, відбувається ослаблення зв'язків між частинками нанофази, їх поступовий вихід у вигляді органічних комплексів в навколишнє середовище і перенесення в рослини.

На основі проведених досліджень була розроблена технологія отримання гідрогелевих нанодобрих, яка включає: 1) біосинтез поліметалічних наночастинок (на стадії отримання мулових добрив); 2) сорбція наночастинок з мулового екстракту акриловим гідрогелем; 3) висушування.

Застосування отриманих гелевих нанодобрих забезпечувало істотне підвищення врожайності рослин.

1. К.В. Калініченко, Г.Н. Ніковская, З.Р. Ульберг, *Биоминеральные удобрения на основе илов муниципальных сточных вод* (Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing: 2015).
2. Г.Н. Ніковская, Н.В. Годинчук, Л.А. Керносенко и др., *Наноструктурное материаловедение*, **1**: 46 (2012).

Індукційно-термічний метод отримання мікро- та наночастинок

А.І. Кузьмичев¹, Л.Ю. Цибульсий¹, С.О. Майкут¹, І.М. Дрозд²

¹Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Київ, Україна

²ТОВ «ZiXEL», Київ, Україна

2000sergius@gmail.com

Представлено огляд застосування індукційного нагріву в технології отримання та модифікації мікро- і нанодисперсних матеріалів. Мета дослідження полягає в аналізі науково-технічних рішень, що ілюструють потенціал технології індукційного нагріву для отримання нових матеріалів в широкому спектрі застосувань. Індукційний нагрів є досить універсальним і перспективним методом, він дозволяє створювати сильно нерівноважні умови в робочій камері і може застосовуватися як в лабораторній практиці, так і в промисловому виробництві. Технологія дозволяє реалізовувати процеси у вакуумі і газовому середовищі від низького до атмосферного тиску. Також розглянуто фізичні принципи дії пристроїв з індукційним нагрівом і параметри, що їх характеризують.

Технологіям отримання та обробки дисперсних (порошкових) матеріалів з частинками мікронного і нанометрового розміру в останні десятиліття приділяється велика увага. Такі матеріали необхідні як для наукових цілей, так і для багатьох областей техніки; в першу чергу для машино- та приладобудування, електроніки, інформатики, вакуумної техніки, енергетики та каталізу. Оскільки вимоги до матеріалів весь час підвищуються, доводиться постійно вдосконалювати існуючі технології і створювати нові. У цьому плані великі можливості має електро-термія, включаючи індукційний нагрів. Основна тенденція розвитку сучасної технології – перехід від об'єктів мікронного розміру до нанооб'єктів з розмірами від 1 до 100 нм.

Індукційний нагрів заснований на безконтактному збудженні змінного струму в речовини за допомогою електромагнітного поля і має певні переваги:

- широкий діапазон температур нагріву (до температури плавлення тигля);
- можливість розміщувати індуктор як за межами вакуумного об'єму так і у вакуумі з речовиною, що нагрівається;
- індуктор може передавати активну енергію перебуваючи поза зоною нагріву;
- запал розряду у газовому середовищі у широкому діапазоні тиску за низької напруги;
- можливість усунення запалювання розряду в газі за високої вхідної напруги шляхом екранування індуктора;
- можливість реалізації левітації металу і його підтримування у різних станах;

Існують різні застосування індукційно-термічного випаровування:

1. нанесення покриттів на порошки;
2. «газове випаровування» для одержання дисперсних матеріалів:
 - апарат безперервної дії з індукційним нагрівом тигельного випарника;
 - двотигельна установка з індукційним нагрівом;
 - левітаційно-струминний генератор;
 - установка з використанням зрідженого газу;
 - отримання наночастинок за допомогою плазми;
3. фізико-механічні методи одержання дисперсних матеріалів:
 - установки з розпорошенням розплаву металу струменем газу або рідини;
 - установка вакуумного розпорошення розплавленого металу;
4. отримання наноструктурних матеріалів.

Исследование процессов электроразрядного спекания нанокомпозиций $\text{TiB}_2\text{--TiN}$ и характеристика их свойств

А.С. Петухов¹, И.В. Хобта¹, О.О. Василькив², Й. Сакка², А.В. Рагуля¹, А.В. Деревянко¹

¹Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина

²Национальный институт материаловедения, Цукуба, Ибараки, Япония
asp@ipms.kiev.ua

Перспективным является получение керамического композиционного материала TiN--TiB_2 методом электроразрядного спекания порошковой смеси $\text{TiH}_2\text{--BN}$ в графитовой пресс-форме [1]. Синтез нанокомпозигов проводился импульсным током на установке Dr. Sinter® 1050 (Sumitomo, Japan): сила тока — 900–1100 А, вакуум — $7,5 \cdot 10^{-2}$ Торр, давление — 80 МПа, время спекания 3 мин, а также при непосредственном прохождении суперпозиции постоянного и переменного электрических токов на установке ЭРАН 2/1 (ИПМ НАН Украины): сила постоянного тока — 600–1000 А, давление — 60–80 МПа, скорость нагрева до $T = 1600^\circ\text{C}$ $v = 1890\text{--}2360$ К/мин, без выдержки при данной температуре охлаждение до $T = 1400^\circ\text{C}$ со скоростью $v = 2125$ К/мин, время спекания 3 мин.

Композиты 36 мас.% TiB_2 , спечённые при 900, 1100 и 1300°C (скорость нагрева $700 \rightarrow 1700^\circ\text{C} = 200$ К/мин) (Sumitomo), имеют довольно крупные зерна $\sim 1\text{--}3$ мкм, которые при помощи микрорентгеноспектрального анализа были идентифицированы как Ti и Ti–N, а также наноразмерные зерна $\sim 30\text{--}100$ нм, которые содержат элементы Ti–N–B. Увеличение температуры спекания до $1500\text{--}1700^\circ\text{C}$ приводит к формированию зёрен TiN со средним размером $\sim 0,5\text{--}1,2$ мкм, а также ультрадисперсных зёрен TiB_2 со средним размером $\sim 0,2\text{--}0,3$ мкм. Достижение температуры спекания $1600\text{--}1700^\circ\text{C}$ приводит к получению достаточно высоких механических свойств: относительная плотность — 97,8–98,5%; микротвёрдость ($P = 0,1$ кг) — 24,0–26,1 ГПа; твёрдость ($P = 2$ кг) — 20,2 ГПа; трещиностойкость (K_{IC}) — $4,6\text{--}4,9$ МПа·м^{1/2}.

Увеличение содержания TiB_2 до 60 мас.% приводит к увеличению усадки в процессе спекания (скорость нагрева $900 \rightarrow 1700^\circ\text{C} = 400$ К/мин) (Sumitomo), а также к росту относительной плотности до 98,2%; росту микротвёрдости $H_{\text{V}0,1}$ до 30,7 ГПа; увеличению твердости $H_{\text{V}2}$ до 23,6 ГПа; трещиностойкость (K_{IC}) сохраняется на уровне $5,4$ МПа·м^{0,5}. Исследование твердости композитов с содержанием TiB_2 20–60 мас.%, полученных при 1700°C , при высокой нагрузке ($P = 10$ кг) показало рост твердости при комнатной температуре HV_{10} (RT) от 17,0 до 21,9 ГПа при увеличении содержания TiB_2 в спечённых композитах до 60 мас.%. При температуре 1000°C данный рост составил от 6,4 до 10,6 ГПа. Исследование микроструктуры нанокомпозиций, полученных при 1700°C , показало значительное измельчение зерна при увеличении содержания TiB_2 до 60 мас.%. Размер зёрен TiN уменьшается 8–10 раз (достигает $\sim 0,1\text{--}0,5$ мкм), а TiB_2 — в 2,5–10,0 раз (достигает $\sim 0,05\text{--}0,4$ мкм).

При синтезе на установке ЭРАН 2/1 при использовании сверхвысоких скоростей нагрева получены образцы с очень высокими значениями микротвёрдости ($\text{HV}_{100} = 31,2\text{--}40,2$ ГПа) и достаточными значениями трещиностойкости ($K_{\text{IC}} = 5,8\text{--}6,5$ МПа·м^{1/2}), что свидетельствует об образовании наноструктуры в спечённых образцах (размер зерна менее 100 нм) с высоким уровнем дефектности. Сверхвысокая скорость нагрева, быстрое промежуточное охлаждение и последующий отжиг при достаточно низкой температуре ($T = 1400^\circ\text{C}$) привели к превалированию механизма зародышеобразования над механизмом роста зародышей.

1. О.С. Петухов, О.В. Дерев'янко, А.В. Рагуля и др., *Спосіб одержання тугоплавної композиції на основі нітриду титану* (Патент України № 79526 від 25.06.07.).

Особливості формування нанодисперсних карбідів і боридів перехідних металів за умов механохімії

М.П. Сав'як, М.А. Васильківська, І.І. Тимофєєва

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, Україна
saviak@ipms.kiev.ua

Механохімічні процеси базуються на механічній активації твердофазних реакцій, які протікають в ході помелу в планетарних млинах. Механічна енергія, що підводиться, часто індукує хімічну взаємодію. Одним з прикладів такої взаємодії є механосинтез тугоплавких боридів і карбідів перехідних металів 4 і 5 груп, коли хімічні сполуки в процесі помелу утворюються стрибкоподібно з виділенням тепла. У літературі такий ефект має назву вибуховий механохімічний синтез (ВМС). На відміну від самопоширеного високотемпературного синтезу, де реакція протікає в режимі горіння і неможливо отримати нанодисперсний стан кінцевого продукту, при ВМС утворюються хімічні сполуки в нанокристалічному стані.

Мета даної роботи — розглянути структурні зміни в металах 4, 5 груп, які спостерігаються при помелі порошків цих металів у присутності неметалічних добавок вуглецю і бору в планетарному млині.

Помел проводили в середовищі аргону в планетарному млині АІР-015М, де можна досягти швидкості обертання барабанів 1840 об/хв. Співвідношення кількості сталевих кульок і порошку, що розмелюється, складало 20:1.

Встановлено, що в процесі розмелювання металів 4, 5 груп з бором чи вуглецем утворюються нанокристали карбідів чи боридів з розміром частинок 7–50 нм у всьому об'ємі реакційної зони. Виявлено, що на початковому етапі помелу металів 4 групи, які мають ГЦП структуру, з бором чи вуглецем проходить текстурування металів, зміна об'єму комірки їх кристалічної ґратки та поява в ній напруг. Впровадження вуглецю в пластично деформовані частинки металу приводить до утворення дефектів гексагонального щільного пакування, які виступають у якості зародків ГЦК-карбідної фази на фрагментованих ділянках, де в свою чергу формуються монокристалічні наночастинки карбідної фази розміром 10–20 нм. Формування диборидів металів 4 групи здійснюється через процес утворення кластерних виділень типу зон Гінєс–Престона, закономірно орієнтованих до ґратки металу і когерентно з нею зв'язаних. Останні служать ефективними зародками при подальшому ході реакції, забезпечуючи вибухоподібний перехід до практично однофазного MeB_2 . Нами виявлено, що механізм механічно-індукованого самопоширюваного синтезу визначається як ентальпією формування тугоплавких сполук, так і швидкістю утворення зародків нової фази, що в свою чергу залежить від кристалографічних особливостей вихідної і новоутвореної структур, включаючи кристалографічну орієнтаційну відповідність.

Формування диборидів і карбідів елементами 5 групи проходить через утворення твердих розчинів з наступним їх розпадом і утворенням фаз MeB_2 чи MeC . Утворення твердих розчинів пов'язано зі значно більшим вільним об'ємом ОЦК-структур порівняно з ГЦП-металів 4 групи і залежить від співвідношення радіусів металу і неметалу, а також від співвідношення мас металу і неметалу у вихідній порошковій суміші.

Формирование износостойких наноструктурных материалов при трении сталей в смазочно-охлаждающих жидкостях

В.В. Тихонович

Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина
tvv@imp.kiev.ua

Наноструктурные поверхностные слои, благодаря которым пара трения сталь 120Х15–сталь 20Х13 переходит в стационарный режим работы с минимальными износом и коэффициентом трения, являются продуктом многоразового наслоения на поверхности контакта микрообъемов металла взаимодействующих микронеровностей, которые переходят в квазизидкое структурно-неустойчивое состояние, при котором происходит их гидродинамическое течение без потери сплошности. Наноструктурные слои полностью экранируют в процессе работы деформированный на стадии приработки исходный металл.

Интенсивная пластическая деформация металла на стадии приработки приводит к образованию в поверхностном слое трущихся тел дисперсных систем с сильно фрагментированной структурой и разориентированными в пространстве зёрнами, границы которых состоят из пространственно протяжённых структурно-дезорганизованных областей, насыщенных атомами углерода и кислорода, которые не образуют химических соединений с атомами исходных металлов. Атомы углерода и кислорода проникают в поверхностные слои деформированного при трении металла из рабочей среды в результате их выделения в активном состоянии при термомеханической деструкции молекул смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) в точках контакта микронеровностей.

Показано, что интенсивная пластическая деформация дисперсных систем, взаимодействующих при трении микронеровностей, приводит к возникновению в приграничных областях зёрен метастабильных атомных кластеров Fe–O–C, представляющих собой октапору ОЦК-железа, в центре которой находится атом кислорода, а два атома железа на вершинах замещены атомами углерода. В случае скопления в приграничных областях зёрен этих кластеров, атомы кластеров и окружающие их атомы железа разделяют области с пониженной электронной плотностью, что приводит к ограниченному участию валентных электронов в формировании связей между ними, и как следствие, относительно лёгкому разрушению этих связей при смещении зёрен вдоль границ. Этому так же способствует неустойчивость относительно внешних деформаций межатомных связей, сформированных локализованными на уровне Ферми валентными электронами атомов железа кластеров. Таким образом, скопление атомных кластеров Fe–O–C в приграничных областях зёрен может привести к их смещению друг относительно друга при малых напряжениях сдвига, что способствует переходу микрообъемов металла, взаимодействующих микронеровностей, в новое структурно-неустойчивое состояние, при котором реализуется их гидродинамическое течение без потери сплошности. Это приводит к формированию на поверхностях трущихся тел износостойких наноструктурных слоев, благодаря которым контактная пара переходит в установившийся режим работы с минимальными износом и коэффициентом трения.

Введение в воду концентратов СОЖ «Аквол-15П» и «Синтал-2» делает соотношение количества атомов углерода и кислорода в поверхностных слоях трения оптимальным для формирования максимального количества метастабильных атомных кластеров Fe–O–C. Это снижает величину мощности внешних термомеханических воздействий, при которой происходит переход поверхностных ультрадисперсных систем, взаимодействующих при трении микронеровностей, в квазизидкое структурно-неустойчивое состояние, при котором формируется качественно новый наноструктурный материал слоёв трения. Поэтому при использовании этих СОЖ на поверхности контакта наслаиваются максимальные объёмы металла, а наноструктурные слои трения имеют наибольшую толщину.

Azaraphene: synthesis by reduction of carbon nitride oxide ($g\text{-C}_3\text{N}_4\text{O}$)A.I. Kharlamov¹, M.E. Bondarenko¹, O.J. Khyzhun¹, V.V. Fomenko²¹I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine²National University of Food Technologies, Kyiv, Ukrainemebondarenko@ukr.net

The intensive attempts are undertaken to obtain carbon nitride oxide as precursor of azaraphene by a heterophase method (as well as graphite oxide). However successful route of transition of graphite in graphene not absolutely is suitable for transformation $g\text{-C}_3\text{N}_4$ in azaraphene. First from melamine [1] and urea [2] was synthesized carbon nitride oxide ($g\text{-C}_3\text{N}_4\text{O}$) (as a new substance, which is an analogue of graphite oxide (GO)) which is formed under the special reactionary conditions of the pyrolysis in a vapour gas reactionary space and is deposited outside of a place of precursor localization. Nanosize powder of ($g\text{-C}_3\text{N}_4\text{O}$) is easily dissolved and exfoliated in water with formation of a flake-like solution, which can contain nanosheets of several heptazine layer.

For the first time at the reduction by hydroquinone of water-soluble carbon nitride oxide ($g\text{-C}_3\text{N}_4\text{O}$) reduced carbon nitride (or reduced multi-layer azaraphene) is obtained [3]. According to the results of chemical analysis and IR spectrometry (Fig., b) the chemical bonds between atoms in a heteroatomic plane of reduced carbon nitride (RCN) correspond to the bonds in a synthesized carbon nitride (SCN). In Figure 1c shows schematic atomic model of one layer of synthesized carbon nitride (SCN) (the in-plane distance between the heptazine fragments (C_6N_7) $d = 0.714$ nm). In one layer of carbon nitride oxide (CNO) the in-plane distance increases to $d = 0.818$. The increase (on 0.104 nm) this in-plane distance in a monolayer of ($g\text{-C}_3\text{N}_4\text{O}$) can be connected to the break of some of C–N bonds between the heptazine fragments and tertiary atom of nitrogen ($(\text{C}_6\text{N}_7)\text{--N--}(\text{C}_6\text{N}_7)$) in the openwork plane. After reduction (and consequently removing oxygen-containing groups) in-plane distance in a heptazine monolayer of the reduced carbon nitride (RCN) again decreases to $d = 0.714$ (it becomes the same as that of the SCN). However, RCN has a significantly greater (on 0.09 nm) interplanar distance between the adjacent nitrogen-carbon layers than interplanar distance between the layers of SCN as shown of the results of X-ray diffraction analysis (Fig., a). Reduced carbon nitride as well as a reduced (from graphene oxide) graphene consists of poorly connected heteroatomic azaraphene and monoatomic graphene layers respectively. On the basis of comparison of the characteristics of bulk C_3N_4 and improved characteristics of carbon nitride nanosheets, we believe, that the in contrast to bulk $g\text{-C}_3\text{N}_4$ the reduced carbon nitride will have more superior electrophysical characteristics.

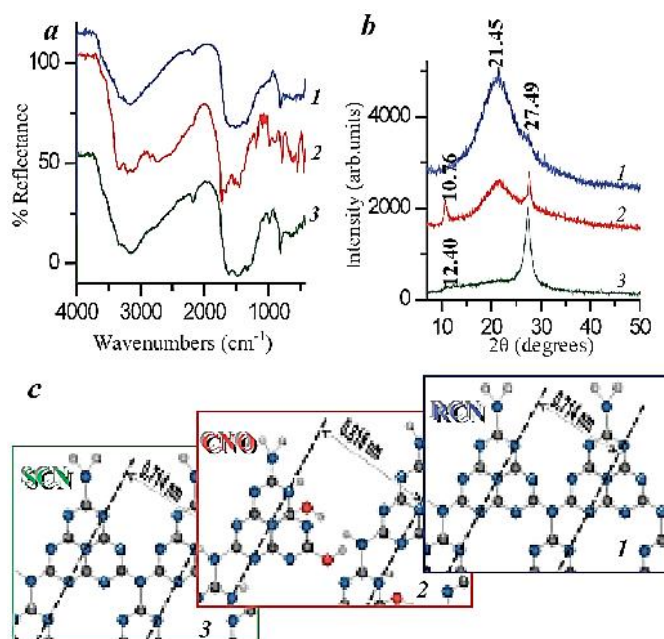


Fig. IR (a) and X-ray diffraction (b) spectra and schematic atomic model of one layer (c) of RCN—1, CNO—2, and SCN—3.

1. A. Kharlamov, M. Bondarenko, and G. Kharlamova, *Diamond and Related Materials*, **61**: 46–55 (2016).
2. A. Kharlamov, M. Bondarenko, and G. Kharlamova, *Diamond and Related Materials*, **66**: 16–22 (2016).
3. A. Kharlamov, M. Bondarenko, G. Kharlamova, and V. Fomenko, *Journal of Solid State Chemistry*, **241**: 115–120 (2016).

**INFORMATION FOR CONTRIBUTORS TO ‘NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEKNOLOGII’
(ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ СТАТЕЙ ДЛЯ ЩОКВАРТАЛЬНОГО ЗБІРНИКА
НАУКОВИХ ПРАЦЬ «НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ»)**

Submission of Manuscripts: Papers should be sent to the Executive Managing Editor, Editorial Office, Institute for Metal Physics, N.A.S.U., 36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03680 Kyiv-142, Ukraine. Manuscripts may also be submitted to a member of the Editorial Advisory Board or to the appropriate Editor Board Member who is familiar with the research presented.

Submission of a paper to ‘Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii’ («**НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ**»), i.e. ‘Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies’) will be taken to imply that it represents original work not previously published, that it is not being considered for publication elsewhere, and that if accepted for publication it will not be published in the same language without the consent of the Editors and Publisher. It is a condition of acceptance by the Editor of a typescript for publication that the Publishers acquire automatically the copyright in the typescript throughout the world.

Scope of the Collected Scientific Transactions: ‘Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii’ (i.e. ‘Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies’—NNN) is the quarterly multidisciplinary peer-reviewed collected scientific transactions, which publish high quality work on all aspects of nanoscience and nanotechnology. Currently, transactions stand alone in serving the ‘nano’ community in providing up-to-date information on all developments and progresses being made in nanoscience and nanotechnology and the future predictions for this extraordinary technology. The topics covered by the transactions relate to all ‘nano’ related areas of the latest research and recent development works including nanomaterials, characterization tools, fabrication methods, numerical simulation, and theory as well as discussions in the field of nanoscience and technology ranging from basic aspects of the science of nanoscale systems and materials to practical applications of such systems and materials ranging from civil engineering to advanced molecular electronics so promising to transform our everyday technology as well as basic economics. The subjects covered include the following: 1. physical sciences; 2. life sciences; 3. theoretical and computational science and engineering.

Language: The language of publication may be English, Russian, or Ukrainian.

Abstract: Each paper requires an abstract of 200–250 words summarizing the significant coverage and findings.

Keywords and PACS numbers: Up to six keywords and PACS numbers reflecting the content of the contribution should be supplied (see ‘Physics and Astronomy Classification Scheme 2010’ at <http://publishing.aip.org/publishing/pacs/pacs-2010-regular-edition>).

Manuscript Preparation: Papers should be typed (in duplicate) with double spacing and wide margins on good quality paper (A4 size). The length of original contributions should not in general exceed 5000 words and 10 figures, and subject review articles should not exceed 9000 words and 30 figures, including tables and diagrams. Authors are urged to arrange the subject matter clearly under headings such as: 1. Introduction, 2. Experimental/Theoretical Details, 3. Results, 4. Discussion, 5. Conclusion, References. Subsections should be identified with section and subsection numbers (such as 6.1. Second-Value Subheading).

References and Notes: Notes are indicated in the text by consecutive superior arabic numbers (without parentheses). References should be numbered consecutively (in square brackets) throughout the text. The full list should be collected and typed at the end of the paper in numerical order. Listed references should be complete in all details but excluding article titles in journals. All authors’ initials should precede their names. Examples of references preparation:

1. A. A. Smirnov, *Metallofizika*, **3**, No. 6: 3 (1981) (in Russian).
2. A. Meisel, G. Leonhardt, und R. Szargan, *Röntgenspektren und Chemische Bindung* [X-Ray Spectra and Chemical Bond] (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.: 1977) (in German).
3. J. M. Ziman, *Printsipy Teorii Tvyordogo Tela* [Principles of the Theory of Solids] (Moscow: Mir: 1974) (Russian translation).
4. M. A. Stucke, D. M. Dimiduk, and D. M. Hazzledine, *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys. V* (Eds. I. Baker and R. Darolia) (Pittsburgh, PA, USA: MRS: 1993), p. 471.
5. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables* (Eds. M. Abramowitz and I. A. Stegun), Nat’l Bureau of Standards. Appl. Math. Ser. Vol. 55 (Washington, D.C.: U.S. Govt. Printing Office: 1964).
6. B. B. Karpovych and O. B. Borovkoff, *Proc. of Symp. ‘Micromaterials Engineering’ (Dec. 25–31, 1999)* (Kiev: RIO IMF: 2000), vol. 2, p. 113 (in Russian).
7. A. Eh. Krug and Yu. J. Radius, *Abstr. Int. Conf. Phys. Phenomena (Dec. 25–31, 1991, Alushta)* (Kharkiv: 1991), p. 12.
8. S. V. Dyvyns’ky, *Zakonomirnosti Dyfuzii v Intermetallidakh ta Splavakh na Osnovi Perekhidnykh*

Metaliv [Mechanisms of Diffusion in Intermetallides and Alloys Based on Transition Metals] (Thesis of Diss. for Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2006) (in Ukrainian).

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

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

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

Journal title abbreviations should conform to generally accepted styles:

<http://www.cas.org/content/references/corejournals>

<http://rmp.aps.org/files/rmpguapb.pdf>

http://images.webofknowledge.com/WOK46/help/WOS/A_abrvjt.html

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

Besides, to authors of Russian and Ukrainian language papers, there is a necessary requirement of an allotment of the additional list of the References in a Latin transliteration (system **BGN/PCGN**; preferred transliterators: <http://www.slovnnyk.ua/services/translit.php>; <http://ru.translit.ru/>).

Equations and Formulae: Formulas in the text should be inserted by MathType, which is fully compatible with **MS Office 2003, 2007, 2010**.

Tables: Number tables consecutively with arabic numerals and give a descriptive caption at the top.

Figures: All figures should be numbered with consecutive arabic numbers, have descriptive captions and be mentioned in the text. Keep figures separate at the end of the text and clearly label each figure with author's name and figure number. The labels at axis should contain the designation (or notation) of quantities and their units.

Preparation: Figures submitted (**black-and-white or greyscale** strongly recommended) must be of a high enough standard for reproduction with 300–600 dpi resolution (including half-tone illustrations). Redrawing or retouching of unusable figures will be charged to the authors.

Colour Plates: Whenever the use of colour is an integral part of the research, or where the work is generated in colour, the Transactions will publish the colour illustrations with charge to the author. Reprints in colour will carry a surcharge. Please write to the Publisher for details.

Submission of Electronic Text: Authors should also submit papers by e-mail or on a CD (in addition to hard copy). The file should be saved in the native formats of the Microsoft Word 2003, 2007 or 2010 with a name consisting the name of the first author, for example, Smirnov.doc. The electronic form of figures (graphics files in **TIFF** or **JPEG** formats preferably and with name consisting the name of the first author also, for example, Smirnov_fig2a.tiff) should be planned so that they reduce to 12.7 cm column width (or less), and keep them separate from the text file. It is necessary to submit additionally all the **figures** within the format of the program, in which they were created.

Proofs: Contributors will receive page proofs for correction by e-mail as a PDF document. These must be returned to Kyiv office (tatar@imp.kiev.ua with subject beginning by word 'nano') within 120 hours of receipt.

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

Reprints: Authors can de-archive a free PDF version of their published article from Editorial Office site: <http://www.imp.kiev.ua/nanosys/ru/articles/index.html>.

Further Information: All questions arising after the acceptance of manuscripts, especially those relating to reprints, should be directed to Executive Managing Editor, Editorial Office, Institute for Metal Physics, N.A.S.U., 36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03680 Kyiv-142, Ukraine.

Fax: +380 44 4242561, e-mail: tatar@imp.kiev.ua (with subject beginning by word 'nano').

We ask the authors to apply with their manuscript **Copyright Transfer Agreement:**

We, the undersigned authors of the manuscript '_____', transfer to the founders and the Editorial Board of the collected scientific transactions '**Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii**' the right to publish this manuscript in English language and (or) in the Russian (Ukrainian) translation. We confirm that publication of this manuscript **will not** infringe a copyright of other persons or organizations.

Author(s): _____
(Last Name, First Name, Affiliation)

Correspondence Address: _____

Phone and e-mail: _____

(Signature)

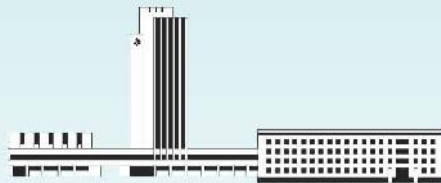
(Date)

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

Nanosistemi,
Nanomateriali,
Nanotehnologii

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

ТОМ 14, ВИПУСК 2, 2016



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ



Наукове фахове видання України, в якому можуть публікуватися результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук в галузях фізико-математичних, технічних та хімічних наук, — щоквартальний збірник наукових праць «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології», — від I кварталу 2015 року індексується у міжнародній наукометричній бібліографічній і реферативній базі даних SCOPUS під назвою ‘Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii’

спонсор конференции

ТИМ-СЕРВИС

рекламно-полиграфическая фирма

РЕКЛАМНАЯ ПОЛИГРАФИЯ ДЛЯ ВАШЕГО БИЗНЕСА

- макеты
- конверты
- папки
- бланки
- визитки
- листовки
- календари
- биговка

- перфорация
- биндер
- порезка
- брошюры
- широкоформат-
ная печать
- доставка
по Киеву

🏠 г. Киев, Баумана, 7/2

📧 tim-s@ukr.net

☎ тел./ф.: (044) 443-58-30, тел.: (044) 501-14-90