

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
АЕРОКОСМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
КАФЕДРА ЗАГАЛЬНОЇ ТА ПРИКЛАДНОЇ ФІЗИКИ

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ

Завідувач випускової кафедри

\_\_\_\_\_ А.П. Поліщук

“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2020р.

**ДИПЛОМНА РОБОТА**

**(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТР

СПЕЦІАЛЬНІСТЬ 105 "ПРИКЛАДНА ФІЗИКА ТА НАНОМАТЕРІАЛИ"

**Тема:** « Нанокompозити на основі вуглецевих наноструктур та нанодисперсного апатиту кальцію »

Виконавець: студент групи ПФ-219М, Шаблій Данило Миколайович

Керівник: д.ф- м.н., професор Карбівський В.Л

Нормоконтролер:

\_\_\_\_\_

Бородій Ірина Олексіївна

Київ 2020

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ, ТЕРМІНІВ.....	2
ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ 1 АПАТИТОПОДІБНІ СТРУКТУРИ: СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ, ЗАСТОСУВАННЯ .....	7
1.1 Електронні властивості стехіометричних апатитів .....	7
1.2 Ізоморфні заміщення в структурі апатиту .....	18
1.3 Електронна структура нестехіометричних та неупорядкованих апатитів .....	20
1.4 Наноструктури на основі апатитів кальцію та їх застосування .....	22
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ АПАТИТІВ.....	26
2.1 Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія.....	26
2.2 Скануюча електронна мікроскопія .....	27
2.3 Ядерний магнітний резонанс .....	30
РОЗДІЛ 3 НАНОКОМПОЗИТ НА ОСНОВІ ГІДРОКСОАПАТИТУ КАЛЬЦІЮ ТА УЛЬРАДИСПЕРНОГО ГРАФІТУ.....	33
3.1 Технології отримання композитних матеріалів на основі гідроксоapatиту кальцію .....	33
3.2 Електронні властивості.....	36

### **ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ, ТЕРМІНІВ**

$\Omega$  - масова часка

$\lambda$  -теплопровідність

eВ - електронвольт

СТМ - сканувальна тунельна спектроскопія

РФС - рентгенівська фотоелектронна спектроскопія оптична спектроскопія,

ТЕМ - трансмісійна електронна мікроскопія

ТФГ - квантовомеханічні розрахунки електронної структури та фізичних властивостей на основі теорії функціоналу густини

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Якісний прорив наукового пізнання за останні десятиріччя полягає у зміні мікрооб'єкта дослідження з атома, молекули - природного походження на кластер, фулерен, надгратку, квантову точку і т.д. штучно створених, що надає більш широкі передумови науково-обґрунтованого пошуку та проектування матеріалів з комплексом заданих властивостей. Таким чином відбулося становлення нової парадигми наукового пізнання знизу - вгору і, як наслідок, народження нового напрямку - нанонауки.

В останні роки досягнуто значних успіхів у розвитку фундаментальних досліджень і розробки технологій створення 2D- і наноструктурованих металевих структур. На сьогодні значимість таких матеріалів позначилася в багатьох сферах, зокрема, в електроніці, в науці про поверхню, освоєнні космосу, біології, наномедицині та інш. Актуальність наукового пошуку обумовлена зростаючим спектром практичного застосування наноматеріалів.

Проблеми екологічної безпеки та здоров'я людини, подовження життя і поширення його за межі планети стають для людства головними питаннями початку третього тисячоліття. При цьому одним з принципових завдань на цьому шляху є дослідження та розробка технологій отримання матеріалів медико-біологічного та екологічного призначення. За рівнем публікацій та об'ємом проведених досліджень у цьому напрямку апатити і апатитоподібні сполуки займають одне з перших місць [28, 286-289, 290-294]. До ізоструктурних сполук під загальною назвою – апатити відноситься велике сімейство:  $M_{10}(XO_4)_6Y_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Pb, Na, Mn, Cd, Fe, K, Li$ , рідкісноземельні елементи (РЗЕ);  $X = P, Si, Ge, As, Cr, N, V, S$ ;  $Y = F, Cl, OH, O, Br, J, CO_3$ ).

Значна толерантність таких речовин до живих тканин і великий відсоток в літосфері Землі поряд з особливостями електронної та кристалічної структури визначають їх безпосередній вплив на різноманітні аспекти технічного, екологічного та біологічного застосування. Матеріали на основі апатитоподібних сполук, окрім традиційного застосування в електроніці, в науці про поверхню, при створенні квантових генераторів, в медицині, можуть знайти застосування в обчислювальній техніці, в області комунікаційних засобів та smart biosensors і bioelectronic devices, у космічних дослідженнях, в енергетиці, в наномедицині, мати чільне місце в нанобіоніці. За умови вирішення ряду наукових і технічних проблем зі створення апатитоподібних матеріалів з необхідними параметрами, їх використання в науці і практиці обіцяє революційні зміни. Космічним агенством NASA нещодавно прийнята програма Advanced Life Support в рамках якої комплексні дослідження апатитоподібних сполук проводяться з метою використання їх, як джерела ґрунтового фосфору і кисню, для довгострокових космічних місій і поселень на Місяці та Марсі. Сьогодні з упевненістю можна сказати, що у сучасному матеріалознавстві сформувався новий напрям - апатитознавство.

Поява в останні десятиліття нових зондових методів дослідження локальної атомної та електронної будови – зондової тунельної мікроскопії та спектроскопії, зондової атомно-силової мікроскопії формують новий підхід до вивчення речовин в нанометровому діапазоні.

Використання комплексного підходу при дослідженні задає ієрархічне розуміння ракурсів уявлення про досліджувану систему. Комплексний підхід в дослідженнях може вивести на композиції складів з цікавими властивостями, однак метою препаративного пошуку і основою синтезу сполук із заданими складом, просторовою організацією та екстремальними для них властивостями може стати тільки досягнення і оволодіння механізмом ініційованих перетворень. Направлений синтез нових матеріалів можливий лише за умови глибокого і всебічного дослідження наявних у розпорядженні дослідників сполук, а також емпірично передбачених і

синтезованих під час пошуку.

Перехід речовини в нанометровий масштаб призводить до появи нових властивостей у порівнянні як з окремими атомами, так і з масивним твердим тілом. На сьогодні до кінця недослідженою областю є наноструктуровані системи, зокрема аморфні металеві сплави. Перспектива застосувань таких речовин безпосередньо пов'язана з дослідженнями в нанометровому діапазоні.

Отримання наноструктур металів на атомарно чистих поверхнях напівпровідникових монокристалів є однією з актуальних проблем нової галузі атомної інженерії поверхні. Дослідження механізмів утворення металевих моношарових наноструктур є одним із напрямків атомної інженерії поверхні, яка дозволяє отримати інформацію про процеси самоорганізації та механізми росту наноб'єктів, що створює передумови для синтезу матеріалів із заданими характеристиками. Дослідження процесів формування наноструктур золота, срібла, міді та нікелю при термічному нанесенні є актуальним не тільки з фундаментальної точки зору принципів організації наноструктур, зокрема, однокомпонентних металевих, а й їх можливим практичним застосуванням, зокрема, в наноелектроніці.

**Об'єкти дослідження** – нанокомпозити на основі вуглецевих наноструктур та нанодисперсного апатиту кальцію.

**Предмет дослідження** – електронна будова, механізми формування наноструктур металів при термічному нанесенні на монокристалічні поверхні напівпровідників.

**Методи дослідження.** Основними методами дослідження, що використовувалися у дипломній роботі були високовакуумна сканувальна тунельна мікроскопія з атомною роздільною здатністю (СТМ), сканувальна тунельна спектроскопія (СТС), атомно-силова мікроскопія, EXAFS, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФС), оптична спектроскопія, трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ), квантовомеханічні розрахунки електронної структури та фізичних властивостей на основі теорії функціоналу густини (ТФГ).



# РОЗДІЛ 1. АПАТИТОПОДІБНІ СТРУКТУРИ: СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ, ЗАСТОСУВАННЯ

## 1.1 Електронні властивості стехіометричних апатитів

Знання електронної будови є передумовою для прогнозування ряду властивостей, що пов'язані з електронною структурою речовини. Для ряду апатитів та апатитоподібних сполук  $M_{10}(XO_4)_6Y_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Pb$ ;  $X = P, V, As$ ;  $Y = F, Cl, OH, O$ ) спектральними (*рентгенівська фотоелектронна, рентгенівська емісійна та оптична спектроскопія*) та квантовомеханічними методами (*ЛМТО, ТФГ*) показано, що структура зайнятої частини валентної смуги має виражений зонний характер з різною протяжністю підсмуг [21]. Виявлено дві енергетично розділені структурні області - верхня частина валентної смуги і нижня частина валентної смуги - субвалентні стани. Структура середньої частини валентної смуги (*області валентних станів з енергією від ~ 14 до 19 eV*) слабо виражена, особливо для ванадатних сполук. Основний внесок у формування головних особливостей верхньої частини валентної смуги вносять гібридизовані *s*-, *p*- і частково *d*-електронні стани іонів металу і фосфору (*або ванадію чи мши`яку*). Структура субвалентних станів визначається *s* станами кисню і фосфору (рис. 1.1(a)).

Встановлено, що підгратка кисневих тетраєдрів є визначальною у формуванні форми і головних особливостей повної щільності електронних станів досліджуваних апатитів. Електронна будова апатиту малочутлива до типу аніона на осі *c* аж до їх видалення, що на практиці проявляється в лабільності структури щодо цієї позиції (рис. 1.1 (a)) [7].

Кальцій в атомарному стані має  $4s^2$  електронну конфігурацію валентних електронів. Однак, в сполуках за рахунок промотування *s* електронної густини в *d* оболонку відбувається суттєве її заселення до ~0.3 електрона. При цьому ефективний потенціал для *d*-електронів має дві долини, при цьому друга долина



знаходиться на відстані  $\sim 3 \text{ \AA}$ , що забезпечує стійкість хімічного зв'язку кальцію у сполуках, особливо нанодисперсних.

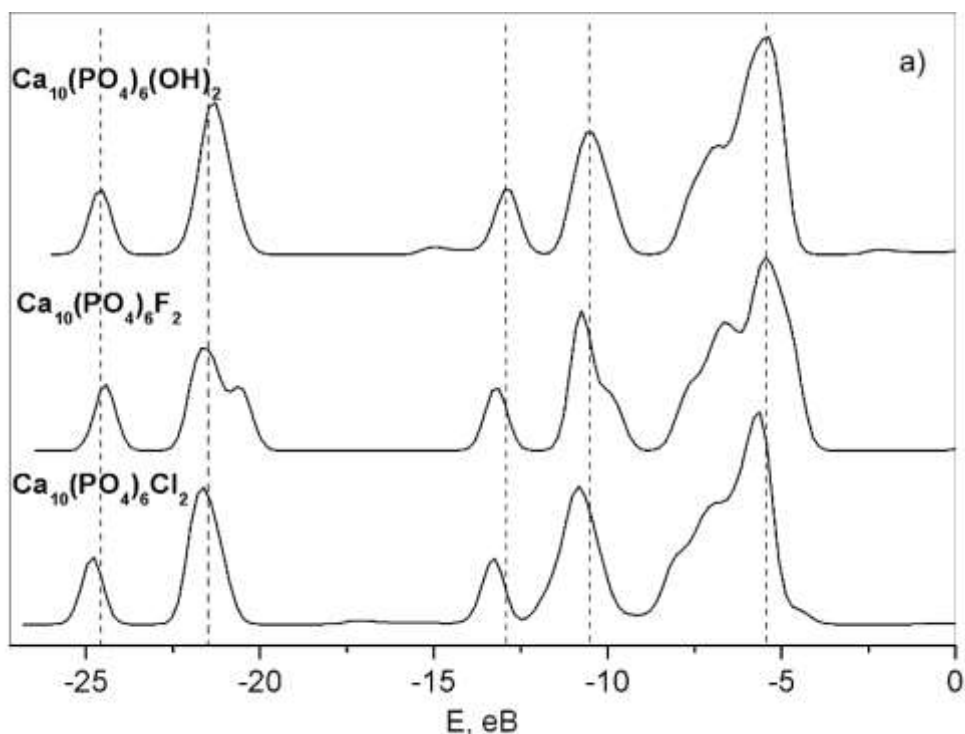
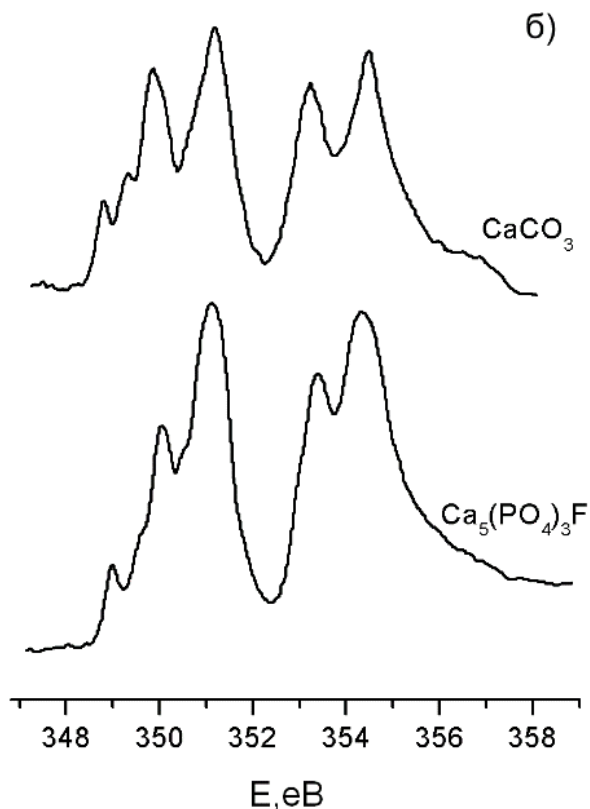


Рис. 1.1. Повні щільності станів (а) [20].

Однак, для масивних синтетичних полікристалічних зразків показано, що у формуванні форми кривих  $L_{\alpha}$ -спектрів кальцію в кальцієвих апатитах значну роль відіграють атомні ефекти і, як наслідок, участь  $d$ -станів кальцію в утворенні зв'язку нівельовано їх значною локалізацією, очевидно, у внутрішній долині ефективного потенціалу [8]. Спостерігається суттєва подібність спектрів  $d$ -електронів кальцію для різних сполук кальцію - карбонату кальцію з площинною орієнтацією  $\text{CO}_3$  та фторапатиту кальцію з просторовою організацією  $\text{PO}_4$  (рис. 1.1 (б)).

Наявність дводолиного потенціалу для валентних електронів кальцію, могло стати однією з передумов природного вибору апатиту кальцію, як біологічного мінерала, а при подальших дослідженнях надає можливість пояснення ряду фізико-хімічних процесів в нативній кістці

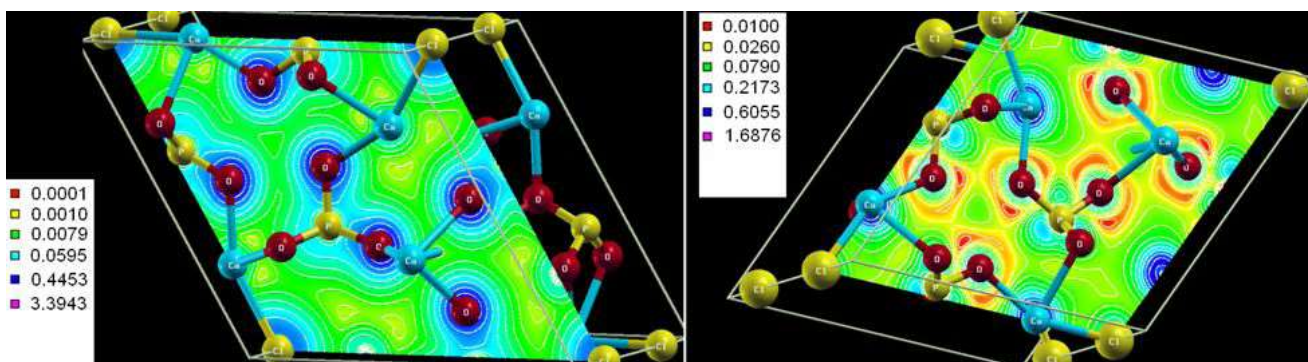


*Рис. 1.1.  $L_{\alpha}$ -спектри кальцію (б) в сполуках [20]*

Створення нових матеріалів із заданими властивостями неможливо без широкого використання нових фізичних методів дослідження речовин і методів квантово-механічного моделювання їх електронної структури. Нами вперше квантовомеханічними методами (ТФГ) отримано просторовий розподіл валентних електронів і встановлена електронно-енергетична структура зазначених апатитоподібних структур (рис. 1.2) [11].

Фосфатні сполуки характеризуються малою відмінністю об'єму  $\text{PO}_4$ -тетраєдрів, що вказує на їх високу стійкість. Спотворення  $\text{PO}_4$ -тетраєдрів зменшуються в ряді  $\text{Me}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Me}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 \rightarrow \text{Me}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , де  $\text{Me}=\text{Cd}$ ,  $\text{Ca}$ . Встановлено зарядові стани, довжини зв'язків і об'єми іонів у досліджуваних сполуках. Зокрема, показано, що заряд іонів металу мало змінюється при зміні типу аніона, розташованого на вісі шостого порядку. Спостерігається зростання

просторової локалізації електронної щільності металу і кисню поблизу ядер для ванадатних апатитів у порівнянні з фосфатними аналогами [4].



*Рис. 1.2. Просторовий розподіл електронної щільності у «приферміївській області» в інтервалі енергій  $[E(\text{HOMO})-12.0 \text{ eV}, E(\text{HOMO})]$  (ліворуч) та незайнятої частини валентної смуги в інтервалі енергій  $[E(\text{LUMO}), E(\text{LUMO})+13.0 \text{ eV}]$  (праворуч) для  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ . Розподіл наведений для площини  $(0; 0; 1)$ , що проходить через точку  $(0; 0; 1/4)$  [11].*

Розраховані параметри елементарних комірок кальцієвих і кадмієвих, фосфатних, ванадатних і арсенатних, хлоро-, фторо-, бромо- і гідроксоapatитів знаходяться у гарній відповідності з експериментальними даними. З енергетичних передумов  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$  та  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  утворюють просторову групу  $R\bar{6}_3/m$ , а не  $R\bar{6}_3$  [3]. Апатити і апатитоподібні сполуки важких металів зберігають ту ж тенденцію формування валентної смуги, що і кальцієвий апатит [17].

Приведено результати досліджень електронної структури апатитів кальцію, стронцію, барію та свинцю.

Аналіз повної щільності станів апатитів Sr, Ba та Pb показує (рис. 1.3), що структура заповненої частини валентної смуги має виражений зонний характер з різною довжиною окремих підсмуг. Основний внесок у формування головних особливостей верхньої частини (піки D-F) валентної смуги сполук вносять  $p$ -

стани кисню та гібридизовані  $s$ -,  $p$ - та частково  $d$ - електронні стани іонів металу. Піки В-С відображають взаємодію фосфору з киснем  $\text{PO}_4$ -тетраєдрів та складаються з  $s$ - та  $p$ - станів фосфору та  $p$ - станів кисню. Особливість А, в основному, визначається електронами ОН-групи, структура субвалентних станів визначається  $s$ - станами кисню та фосфору.

Взаємодія у підгратці металу кальцієвого апатиту існує переважно між атомами Са, які перебувають у другій кристалографічній позиції, за участю атомів кисню з гідроксильної групи та реалізується через  $s$ -щільність. Взаємодія  $\text{Ca}_{(2)}\text{-O}_{(3)}\text{-Ca}_{(1)}$  через атоми кисню з  $\text{PO}_4$ -груп значно менш виражена і, на відміну від взаємодії за участю атомів  $\text{Ca}_{(2)}$ , здійснюється за участю  $p$ -щільності кисню з  $\text{PO}_4$ -групи.

Ізоморфне заміщення  $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr}$  істотно змінює форму ПЩС кристалу, спостерігається розщеплення піків як у нижній, так і у верхній частині валентної зони.

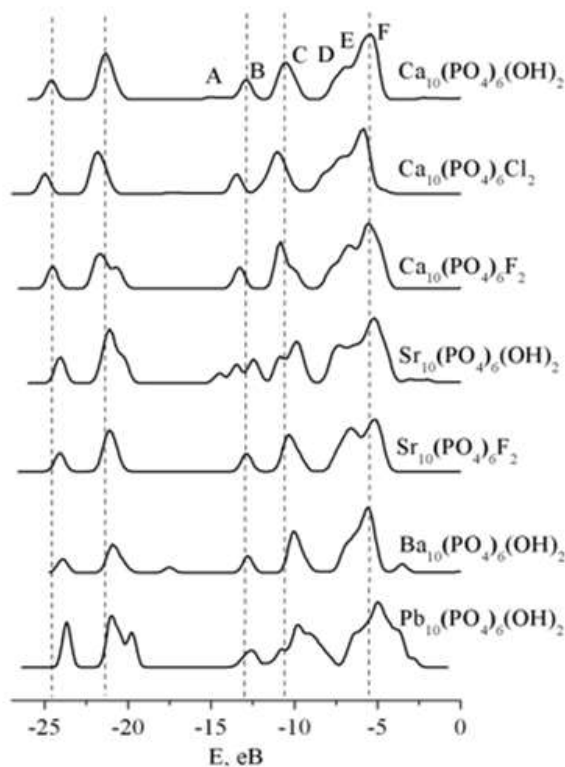


Рис. 1.3 Повні щільності станів досліджуваних сполук

Спільне вивчення рентгенівських спектрів і розрахункових даних кальцієвого та стронцієвого гідроксиапатитів дозволило встановити відмінності у формуванні їх енергетичних оболонок, зокрема, виявлено значне збільшення парціального внеску  $s$ -станів водню в ПЩС Sr-ГАП, а також зміщення головного максимуму  $N$   $s$ -щільності Sr-ГАП на 7 еВ по відношенню до Ca-ГАП.

Відмінності у формуванні валентної смуги для кальцієвого та стронцієвого апатитів були вивчені за допомогою ізоморфних заміщень ОН-груп атомами галогенів – фтору та хлору. Такі заміщення для кальцієвого апатиту, згідно з даними рентгенівської фото-електронної спектроскопії, супроводжуються перерозподілом електронної густини між атомами аніонної підґратки без помітної участі атомів кальцію, тоді як для стронцієвого апатиту спостерігається суттєвий вплив станів катіону на взаємодію в аніонній підґратці.

За даними ядерного магнітного резонансу на ядрах  $^{31}\text{P}$  (рис. 1.4), отриманих з обертанням зразків під "магічним кутом", заміщення ОН-груп іонами галогенів призводить до зменшення електронного екранування ядер  $^{31}\text{P}$  в рядах  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} \rightarrow \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} \rightarrow \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  та  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} \rightarrow \text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} \rightarrow \text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , яке проходить у відповідності з величинами іонних радіусів ( $R$ ) та електронегативністю ( $EN$ ) аніонів:  $R(\text{Cl}^-) = 1.81 \text{ \AA} > R(\text{O}^{2-}) = 1.45 \text{ \AA} > R(\text{F}^-) = 1.33 \text{ \AA}$  та  $EN(\text{Cl}^-) = 2.81 < EN(\text{O}^{2-}) = 3.5 < EN(\text{F}^-) = 4.1$ . Таке зниження електронної густини на ядрах  $^{31}\text{P}$ , у даному випадку, обумовлюється зміною характеру хімічного зв'язку в сторону зменшення його ковалентної складової при заміщенні аніоном меншого радіусу та з більшим значенням електронегативності.

Дані ЯМР на ядрах  $^{19}\text{F}$  та  $^1\text{H}$  (основний сигнал для  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  на  $\delta = -102.2$  м. д.), показали істотний зсув лінії ЯМР  $^{19}\text{F}$  на 33.28 м. д. у бік високих частот для  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  у порівнянні з  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  та незначний зсув лінії  $^1\text{H}$  у бік низьких частот при переході від  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  до  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ .

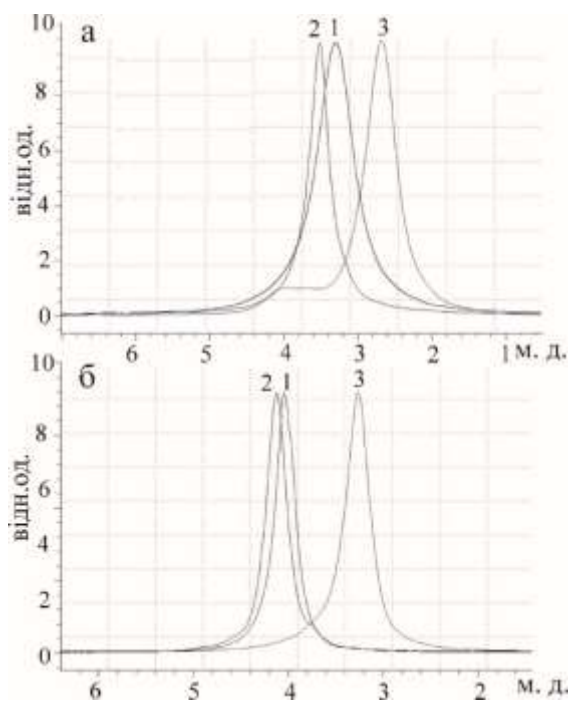


Рис. 1.4  $^{31}\text{P}$  спектри ядерного магнітного резонансу зразків:

а: 1 -  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , 2-  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ,

3-  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ;

б: 1-  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , 2-  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ,

3-  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ .

Екранування ядер фтору в апатитах виявилось відмінним як за величиною, так і за знаком від екранування ядер водню при заміщенні  $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr}$  (зростання екранування ядер  $^1\text{H}$  та дезекранування ядер  $^{19}\text{F}$ ). Це пояснюється тим, що у іона  $\text{F}^-$  найменший радіус в порівнянні з іонами  $\text{O}^{2-}$  і  $\text{Cl}^-$  та менш виражений зв'язок з атомами металу. При заміщенні  $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr}$  (різниця іонних радіусів  $0.18 \text{ \AA}$ ) деформація ґратки та збільшення перекривання електронних оболонок будуть незначні та не суттєво вплинуть на взаємодію фтору та стронцію (відстань  $|\text{F} - \text{Me}_{(2)}|$  зменшується на  $0.05 \text{ \AA}$ ). Порівняння  $\text{F } K_{\alpha}$ -спектрів для сполук  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  та  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  показало значне зменшення короткохвильової особливості у  $K_{\alpha}$ -спектрі фтору для стронцієвого апатиту, що також свідчить про значно більш слабку взаємодію атомів металу з фтором у  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ . Така відмінність підтверджується даними квантовомеханічних розрахунків

фторапатитів кальцію та стронцію, з яких слідує, що парціальний вклад  $p$ - станів фтору у повну щільність станів для  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  приблизно у два рази менший у порівнянні з  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ .

Таким чином, взаємодія атомів стронцію з тетраедричною підграткою та участь атомів металу у перерозподілі електронної густини супроводжується зменшенням взаємодії між фтором та металом. Заміщення кальцію стронцієм, за даними квантовомеханічних розрахунків, також істотно зменшує енергію  $p$ - станів фтору з  $\sim 5$  еВ до 7 еВ, що знаходиться у відповідності до хімічних зсувів, отриманих за допомогою ЯМР.

Згідно спектрів ІЧ-поглинання апатитів Ca та Sr в області частот 1400–400  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 1.5), зміна кількості характерних коливальних мод та напівширини відповідних смуг поглинання вказує на те, що заміщення ОН-груп іонами галогенів в структурі апатитів різним чином впливає на локальну симетрію  $\text{PO}_4^{3-}$ -іонів для кальцієвих та стронцієвих апатитів. Для апатитів стронцію заміщення галогенами призводить до зсуву коливальної моди  $\nu_1$  у бік низьких частот.

Мода  $\nu_1$  відповідає симетричному Р–О розтягуванню, а її наявність характерна виключно для молекул, що володіють дипольним моментом. Зсув  $\nu_1$  з 946  $\text{cm}^{-1}$  для сполуки  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  до 952  $\text{cm}^{-1}$  для  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  і 954  $\text{cm}^{-1}$  для  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ , свідчить про зменшення середньої відстані Р–О між атомами фосфору і кисню в  $\text{PO}_4^{3-}$ -аніоні. Таким чином перерозподіл електронної густини при заміщеннях  $\text{OH} \rightarrow \text{F} \rightarrow \text{Cl}$ , який відбувається за участю металевої підгратки, призводить до збільшення міжатомних кулонівських взаємодій між стронцієм та киснем і супроводжується зміною параметрів ґратки та деформацією  $\text{PO}_4$ -тетраєдрів.

Мода  $\nu_1$  відповідає симетричному Р–О розтягуванню, а її наявність характерна виключно для молекул, що володіють дипольним моментом. Зсув  $\nu_1$  з 946  $\text{cm}^{-1}$  для сполуки  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  до 952  $\text{cm}^{-1}$  для  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  і 954  $\text{cm}^{-1}$  для

$\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ , свідчить про зменшення середньої відстані P–O між атомами фосфору і кисню в  $\text{PO}_4^{3-}$  - аніоні. Таким чином перерозподіл електронної густини при заміщеннях  $\text{OH} \rightarrow \text{F} \rightarrow \text{Cl}$ , який відбувається за участю металевої підґратки, призводить до збільшення міжатомних кулонівських взаємодій між стронцієм та киснем і супроводжується зміною параметрів ґратки та деформацією  $\text{PO}_4$ -тетраєдрів.

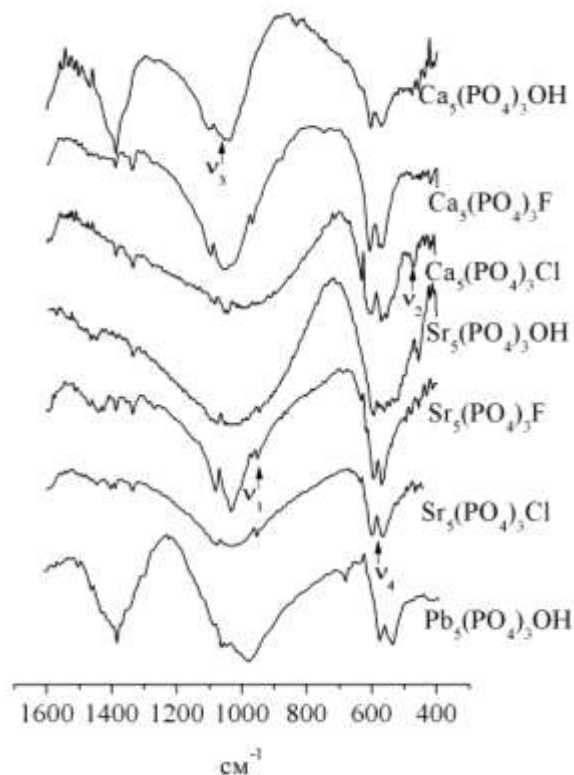


Рис. 1.5. Спектри ІЧ-поглинання досліджуваних сполук

Однією з основних відмінностей електронної будови апатиту барію  $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  від кальцієвого апатиту, яка впливає із порівняння розрахункових щільностей станів для даних сполук та експериментальних даних (табл. 1), є збільшення іонної складової хімічного зв'язку катіона барію з іонами кисню, що належать як до  $\text{PO}_4$ -тетраєдрів, так і до  $\text{OH}$ -групи, що свідчить про збільшення кулонівських взаємодій у кристалі Ва-ГАП і призводить до звуження валентної смуги барієвого апатиту. Збільшення іонної складової хімічного зв'язку



підтверджується також даними ЯМР, згідно з якими заміщення Ва → Са призводить до зміщення  $^{31}\text{P}$  ЯМР лінії в бік низьких частот приблизно на 2.2 м. д. та говорить про збільшення магнітного екранування ядер фосфору, що в даному випадку означає збільшення електронної щільності на атомах фосфору.

За допомогою теоретичних розрахунків показано, що іонна складова хімічного зв'язку барію у другій кристалографічній позиції з киснем ОН-груп є значно більш вираженою, ніж взаємодія барію, який знаходиться у першій кристалографічній позиції з киснем  $\text{PO}_4$ -тетраєдрів. Взаємодія у металевій підґратці здійснюється переважно між атомами барію, які знаходяться у другій кристалографічній позиції, за участю атомів кисню гідроксильної групи. Участь барію з першої позиції у взаємодії суттєво менша від участі кальцію в тій самій позиції для кальцієвого апатиту.

Таблиця 1

### Енергії зв'язку електронів (eV) основних рівнів досліджуваних сполук

Сполука	O 1s	P 2p
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	531.2	133.3
$\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	530.0	132.2
$\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	530.7	132.9

Похибка вимірювання:  $\pm 0.1$  eV.

Заміщення кальцію свинцем призводить до помітного зменшення енергій зв'язку внутрішніх електронів атомів кисню та фосфору для зразка гідроксопіроморфіту ( $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) (табл. 1). Однією з особливостей його електронної будови є можливість брати участь у зв'язку завдяки  $s$ - $p$ -гібридизації електронної пари  $6s^2$ , яка володіє низькою енергією зв'язку. Так, для стану  $\text{Pb}^{2+}$ ,

в залежності від оточення, незайнята  $br$  орбіталь гібридує з  $bs$  орбітальною, що призводить до участі у зв'язку  $p$  орбіталі. На відміну від кальцієвого, стронцієвого та барієвого апатитів, для яких спостерігається часткове заселення просторово локалізованої  $d$  орбіталі, часткове заселення  $p$  орбіталі призводить до активної взаємодії такої гібридизованої  $s-p$  орбіталі з  $O2p$  валентними електронами оточуючого кисню.

Парціальна щільність станів свинцю, отримана за допомогою квантовомеханічних розрахунків, показує  $s-p$ -гібридизацію для атомів свинцю, які знаходяться в першій кристалографічній позиції, тоді як для атомів свинцю, які знаходяться в другій кристалографічній позиції, подібна гібридизація виявляється істотно менш вираженою, внаслідок чого для атомів  $Pb_{(2)}$  ковалентна складова хімічного зв'язку з атомами кисню виявляється меншою в порівнянні з атомами свинцю в першій кристалографічній позиції. Таким чином, зменшення іонної складової хімічного зв'язку в загальному балансі зарядової компенсаторності в апатитах свинцю відносно апатитів барію відбувається переважно за рахунок атомів свинцю, які перебувають у першій кристалографічній позиції, з більш істотно вираженою ковалентною складовою хімічного зв'язку.

## 1.2 Ізоморфні заміщення в структурі апатиту

Визначальний вплив ефектів ближнього порядку на властивості твердого тіла наочно проявляється у відмінності властивостей кристалів однієї і тієї ж групи, що мають однаковий структурний мотив, але піддані різним ізоморфним заміщенням. Значна “пухкість” кристалічних ґрат апатитів визначає слабе поле лігандів і дозволяє проводити ізоморфні заміщення в широкому інтервалі співвідношень елементів. Співвідношення кількості і типу атомів допантив суттєво змінює різні властивості базового матеріалу, зокрема, модифікація РЗМ істотно змінює оптичні властивості.

Нами приведені дослідження впливу гетеровалентних ізоморфних заміщень іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Sr}^{2+}$  у катіонній підгратці фосфато- та ванадатоапатитів (за схемою  $2\text{Me}^{2+}=\text{Ln}^{3+}+\text{A}^+$ ,  $\text{Ln}=\text{La, Nd, Sm, Gd, Ho}$ ;  $\text{A}=\text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ ) на закономірності формування електронної будови апатитоподібних сполук. Дані були отримані у видимій, ІЧ, УФ і рентгенівській області при співставленні із квантово-механічними розрахунками. Повні щільності станів ізоморфнозаміщених апатитів приведені на рис. 1.6 [30].

Ізоморфне заміщення іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Sr}^{2+}$  у катіонній підгратці фосфато- та ванадатоапатитів (за схемою  $2\text{Me}^{2+}=\text{Ln}^{3+}+\text{A}^+$ ,  $\text{Ln}=\text{La, Nd, Sm, Gd, Ho}$ ;  $\text{A}=\text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ ) або їх гомовалентні заміщення іонами  $3d$ -металів чи магнію мало змінює структуру зайнятої частини валентної смуги, яка зберігає виражений зонний характер з різною протяжністю окремих підсмуг - верхня частина валентної смуги і нижня частина валентної смуги. При цьому  $3d$ -метали мають переважне входження у  $\text{Me}_{(2)}$ -позицію структури апатиту [14, 26].

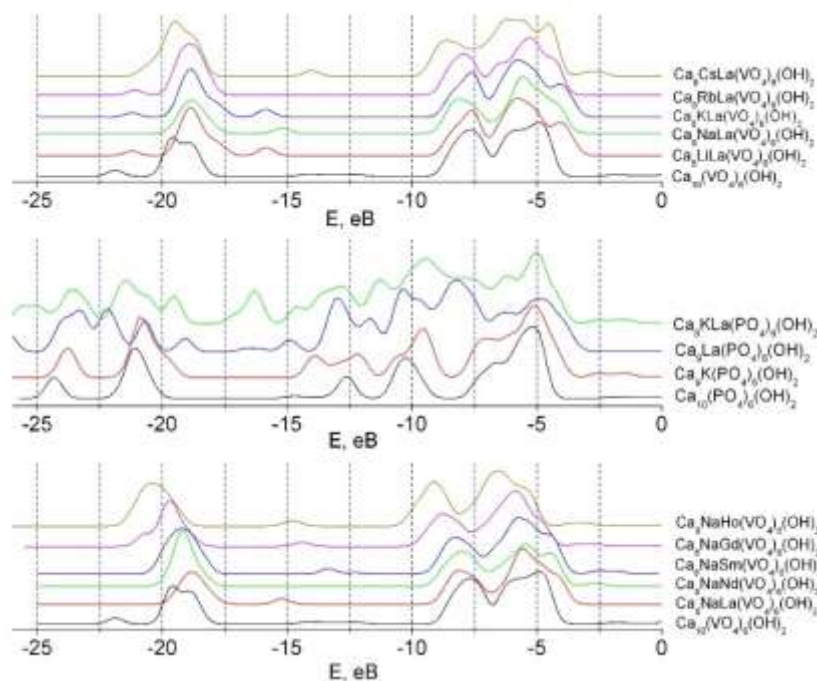


Рис. 1.6 Повні щільності електронних станів сполук

Заміщення металів у структурі апатиту на елементи у високовалентних станах практично не вивчалися. Енергія зв'язку 4f-електронів атомів урану близька до такої у сполуці  $UO_3$ , що вказує на те, що вони мають максимальну для атомів урану валентність. Однак, в уранвмісному апатиті зсув енергії зв'язку 4f-електронів значно більший, ніж для  $UO_3$ , при цьому спостерігається значно більша ширина лінії спектра, тобто має місце ефект малої кількості речовини або “кластерний” ефект [11].

Виявлено збільшення співвідношення Ca/P для нанодисперсних зразків з часом їх зберігання, що передбачає міграцію атомів кальцію до поверхні при кімнатній температурі і може бути важливим при поясненні явищ “вимивання” кальцію в біогенних неорганічних утвореннях.

Для стехіометричного складу Ca-ГАП відношення Ca/P дорівнює 1.66, тоді як для зразка з частковим заміщенням катіона на уран відношення Ca/P складає 1.60, що характеризує дефіцит атомів кальцію. Таким чином, заміщення кальцію ураном у гідроксоapatиті зменшує відношення метал/фосфор на поверхні зразка. Взаємодія між апатитом і іонами металів у розчині визначається розчиненням апатиту, що приводить до утворення метало-фосфатів. Нові фосфати зароджуються на поверхні апатиту, що діє як каталізатор цієї реакції. Показано, що входження атомів урану в структуру гідроксоapatита відбувається переважно в  $Ca_{(2)}$  позицію, що відкриває перспективу керованого створення матриць для довгострокового захоронення радіоактивних відходів та інших токсикантів [23].

При дослідженні катіонних ізоморфних заміщень в структурі апатиту були вперше синтезовано, спектральними і квантово-механічними методами досліджено зміни в електронній підсистемі при ізоморфних ізовалентних заміщеннях в тетраоксидних апатитоподібних сполуках ряду  $Ca_{10}(PO_4)_x(VO_4)_y(AsO_4)_z(OH)_2$ , де  $x = 1, 2, 4$ ;  $y = 1, 2, 4$ ;  $z = 1, 2, 4$  ( $x + y + z = 6$ ). Форма валентної смуги має виражений зонний характер, який визначається

внеском різних груп елементів. Верхня частина валентної смуги сформована електронними станами тетраедрів  $\text{XO}_4$  з атомами кальцію. Дно валентної смуги в основному визначається  $s$ -станами кисню спільно з  $s$ - і  $p$ -станами фосфору, миш'яку і ванадію [14].

Для комірково неупорядкованих систем  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{6-x}(\text{OH})_2$  при зміні співвідношення  $(\text{PO}_4)/(\text{VO}_4)$  "ангармонізм" коливань у кристалічних ґратах залежить від концентрації осциляторів певного типу. Такі зміни локальні і за допомогою направлених заміщень можна створити необхідний просторовий розподіл "ангармонічної" складової в кристалі, що відкриває перспективу контрольованої зміни теплопровідності, коефіцієнта температурного розширення та інших параметрів у кристалі, що визначаються ангармонізмом коливань ґратки [5].

### **1.3 Електронна структура нестехіометричних та неупорядкованих апатитів**

Нестехіометричні сполуки - хімічно індивідуальні речовини змінного складу, що не відповідає стехіометричним співвідношенням. Нестехіометричними сполуками є внаслідок особливостей своєї структури деякі кристалічні речовини (гідриди, оксиди, сульфідиди, металідиди й ін.). До нестехіометричних сполук відносяться польові шпати, шпінелі й інші мінерали.

На сьогоднішній день встановлено, що до сполук змінного складу відносяться не тільки металідиди, а взагалі більшість немалекулярних сполук. Так, багато чисельні оксидиди, сульфідиди, селенідиди, телуридиди, нітридиди, фосфідиди, карбідиди, силіцидиди і ін., як правило, відносяться до сполук змінного складу. Більше того, галогенідиди металів в твердому стані також є сполуками змінного складу (наприклад,  $\text{NaCl}$ ), хоча для доведення цього потрібні більш тонкі методи.

Стехіометричне відношення  $\text{Me}/\text{X}$  для апатитів  $\text{M}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$  дорівнює 1.66. Цей параметр може змінюватись в широкому інтервалі, зокрема для

гідроксоapatиту кальцію від 1.42 до 1.71, що свідчить про високу стійкість ґратки. Відхилення хімічного складу гідроксоapatиту кальцію від стехіометричного приводить до послаблення зв'язків P-O в межах площини дзеркальної симетрії. В ІЧ-спектрах поглинання зразків, з малим вмістом гідроксильних груп, відсутні лінії лібраційних коливань OH<sup>-</sup>-груп і виявляються лінії поблизу 440 см<sup>-1</sup> і 460 см<sup>-1</sup>, характерні для трикальційфосфату. Причина такого явища у відсутності іонів кисню у відповідних вузлах кристалічної ґратки, що зумовлює утворення додаткових енергетичних рівнів у забороненій зоні - так званих "центрів забарвлення". Лінії поглинання електромагнітного випромінювання такими зразками були виявлені в області енергій 2.4 eV. Аналогічні лінії поглинання поблизу 2400 см<sup>-1</sup> ідентифіковані у спектрах відбивання ультрадисперсних зразків Са-ГАП біогенного походження. Зростаюча при цьому інтенсивність оптичного відбивання в жовто-червоній частині спектра обумовлює відповідний колір кісток [2].

Переважає кількість апатиту кістки знаходиться в нанодисперсному стані. Методом EXAFS-спектроскопії нами досліджено ближній атомний порядок в неупорядкованих (*аморфних*) апатитах кальцію та стронцію синтетичного та біогенного походження. Показано, що зразки аморфного гідроксоapatиту стронцію характеризуються кластерною будовою з можливим структурним фрагментом Sr<sub>9</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> – характерним для ґраток гідроксоapatиту стронцію без врахування гідроксильних груп (рис. 1.7 (а)).

Порівняння EXAFS-спектрів синтетичного нанодисперсного гідроксоapatиту кальцію і мінералу кістки (*нанокристалічний гідроксоapatит*) показало, що ступінь порядку для кістки менший (рис. 1.7 (б)). Перша координаційна оболонка навколо кальцію ідентична, але більш високі оболонки мають меншу інтенсивність, вказуючи на зростаючий безлад зі збільшенням відстані від кальцію.

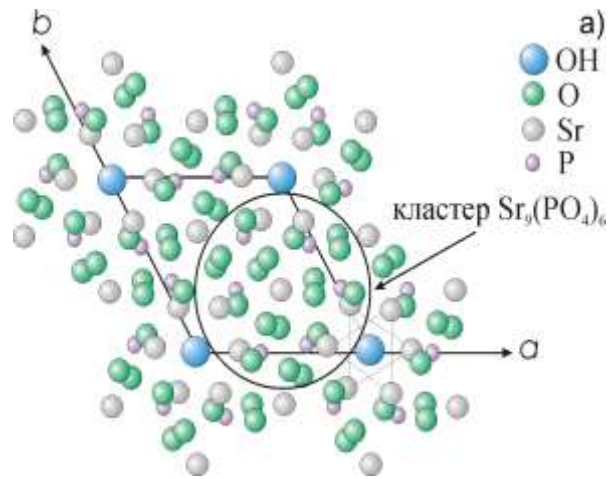


Рис. 1.7 (а) Характерний кластер структури аморфного гідроксоапатиту стронцію

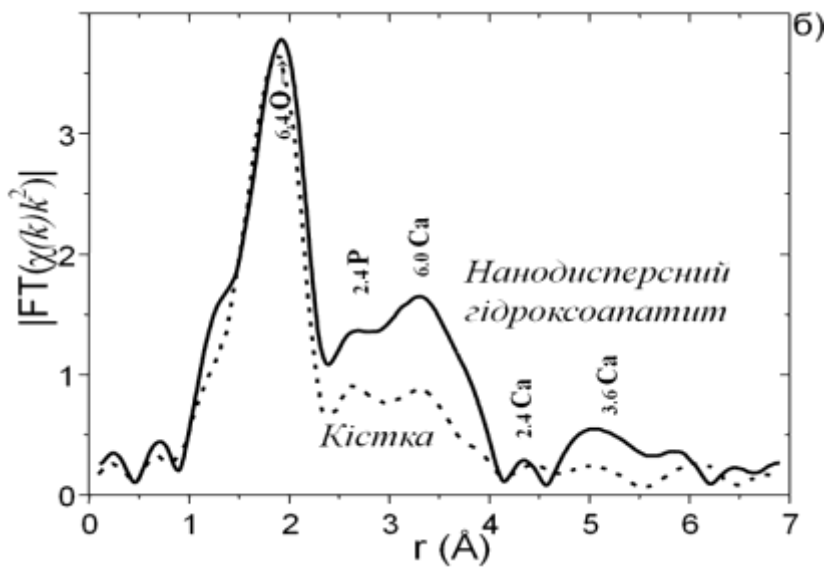


Рис. 1.7 (б) Атомні функції розподілу в нанодисперсному гідроксоапатиті кальцію і мінералі кістки [18].

#### 1.4 Наноструктури на основі апатитів кальцію та їх застосування

Одним з важливих факторів, що впливають на властивості, є структурний стан речовини. Сьогодні, окрім традиційних методів синтезу моно- та полікристалів, широко відомі й екзотичні методи синтезу нанопорошків і тонких плівок апатитоподібних сполук, зокрема, синтез гідроксоапатиту кальцію в

двовимірно-кристалічній формі. В цілому становлення методології вивчення властивостей і синтезу наноструктур привело до значного прогресу в цій неосяжній області і формуванню напрямку дослідження фізики наноматеріалів, у тому числі й апатитоподібних наноструктур [18]. Якісний прорив наукового пізнання фізики конденсованого стану, що характеризується зміною мікрооб'єкту дослідження з атома, молекули природного походження на кластер, фулерен, надгратку, квантову точку і т.д., штучно створених, надає більш широкі передумови науково обґрунтованого пошуку і проектування матеріалів з комплексом заданих властивостей.

На сьогодні перспектива застосування матеріалів на основі апатитів безпосередньо пов'язана з дослідженнями нанорозмірних зразків. Широке застосування гідроксоapatита кальцію в медицині для усунення дефектів кісток і лікування переломів вимагає проведення досліджень фізичних властивостей апатитів природного походження[9].

Методом золь-гель технології нами проведено синтез та описано морфологію нанодисперсного апатиту кальцію з питомою поверхнею  $\sim 550 \text{ м}^2/\text{г}$ , близькою до такої в нативній кістці (рис. 1.8 (а)). Нанодисперсний апатит характеризується моноmodalним розподілом часток із середнім розміром  $\sim 40$  нм. Золь-гель технологія дозволяє отримувати гомогенні нанодисперсні порошки гідроксоapatиту кальцію високої чистоти та дозволяє в процесі синтезу керувати морфологією та співвідношенням аморфний конденсат – кристалічна фаза отримуваних порошків [21]. Всі етапи технологічного процесу ергономічні, екологічно безпечні та не потребують великих виробничих площ та потужностей. На основі проведених фундаментальних досліджень фізико-хімічних властивостей апатитів на базі ІМФ ім. Г.В. Курдюмова сумісно з проф. В.А.Дубком (*ІПМ ім. І.М.Францевича*) розроблена технологія синтезу біосумісних функціональних наноматеріалів на основі апатиту кальцію у вигляді



тонких плівок, нанопокриттів та нанодисперсних порошків, яка включає в себе використання біоміметичних умов синтезу та нові технологічні рішення щодо осадження порошків та отримання плівок та покриттів [21]. Областю застосування таких наноматеріалів можуть бути різні галузі медицини (*імпланти для хірургії, зубопротезування, виготовлення біологічно активних добавок, компоненти зубних паст та косметичних засобів*).

Методами ЯМР, РФС та квантово-механічного моделювання встановлено механізм взаємодії нанорозмірного апатиту кальцію з органічним матриксом нативної кістки, що здійснюється за допомогою водневих зв'язків між карбонільною групою колагену і ОН-групою апатиту і носить спрямований характер з вираженим водневим зв'язком (рис. 1.8 б).

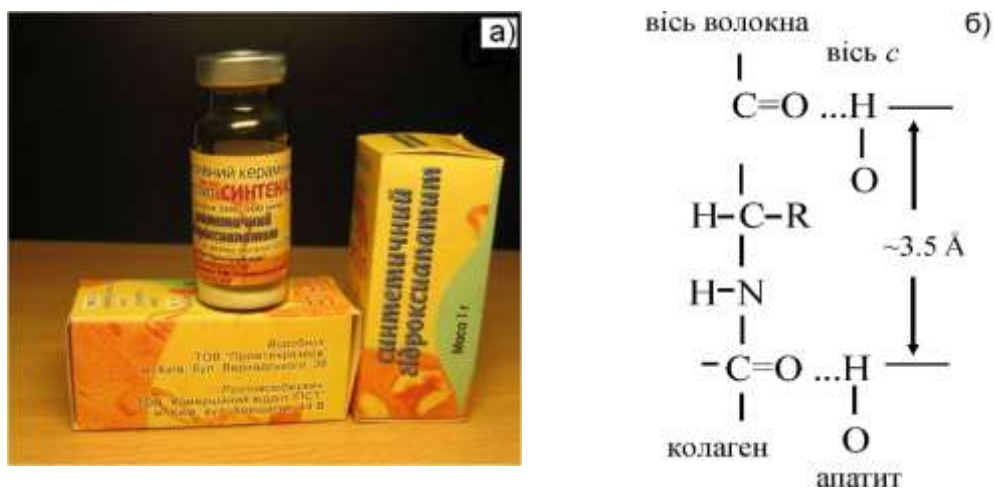


Рис. 1.8. Препарати на основі гідроксиапатиту кальцію (а) та схема взаємодії апатит-колаген (б) [14].

Наноматеріали як функціональні суперадсорбенти потенційно значимі для високочутливих методів контролю та очищення навколишнього середовища. Їх аномальна реакційна здатність обумовлена великою кількістю обірваних

хімічних зв'язків і високою питомою поверхнею. Враховуючи широкий діапазон нестехіометрії складу апатиту та високу стійкість ґратки до радіаційного опромінення та кількості дефектів, запропоновано використання нанодисперсного гідроксоapatиту кальцію в якості матриці для довгострокового захоронення токсичних та радіоактивних відходів [17]. Встановлено високу сорбційну здатність до  $\text{H}_2\text{O}$  та  $^{90}\text{Sr}$  нанорозмірних кристалів апатиту. Сорбція  $^{90}\text{Sr}$  на нанодисперсному апатиті з наступним переведенням його в кристалічний стан при  $650\text{ }^\circ\text{C}$  призводить до 30-ти кратного зниження показника десорбції ізотопу із структури апатиту. Для надійного видалення радіонукліда  $^{90}\text{Sr}$  з водного розчину і довгострокового утримання його в структурі апатиту, адсорбцію необхідно проводити на нанодисперсному гідроксоapatиті кальцію з подальшим переведенням його в кристалічний стан [14].

## РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ АПАТИТІВ

### 2.1 Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія

Метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії - це поверхнево-чутливий кількісний спектроскопічний метод, який вимірює елементний склад в діапазоні частин на поверхні досліджуваного матеріалу, а також визначає емпіричну формулу, хімічний стан та електронне стан елементів, які існують в матеріалі. Простіше кажучи, WDXS - це корисний метод виміру, оскільки він показує не тільки те, які елементи знаходяться всередині плівки, але і які елементи утворюються після обробки (рис. 2.1).

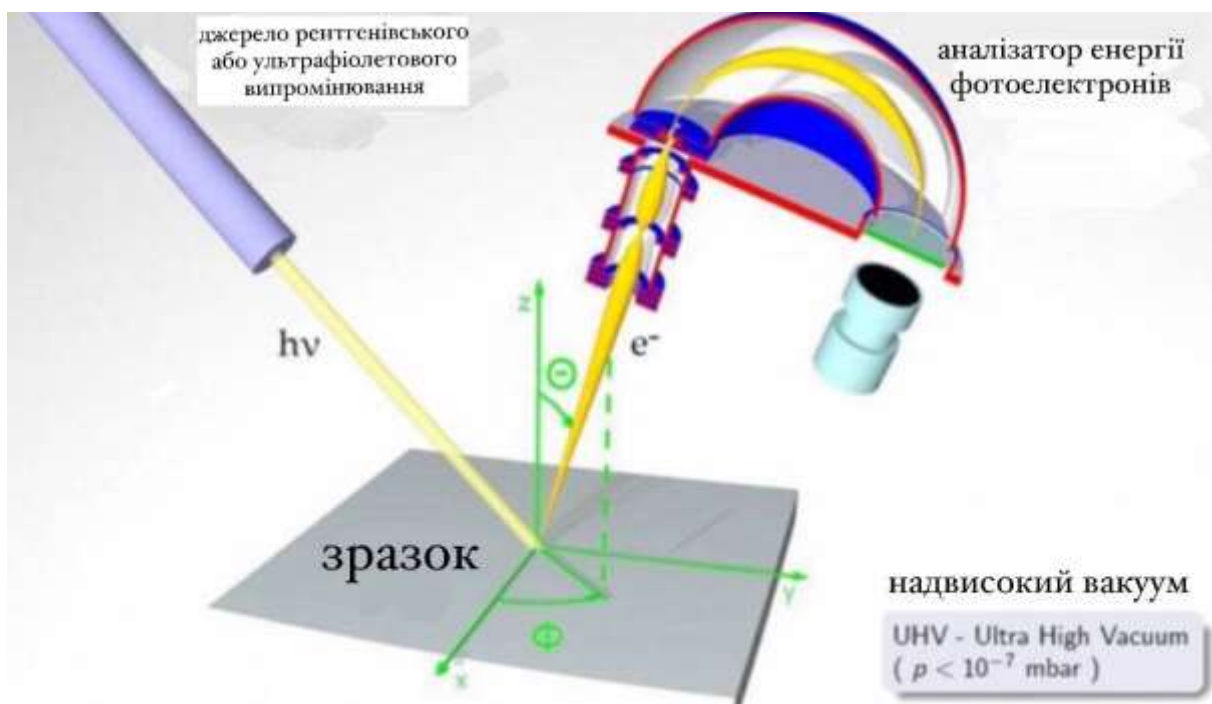


Рис. 2.1

Рентгенівські спектри отримують, опромінюючи матеріал пучком рентгенівських променів, одночасно вимірюючи кінетичну енергію і кількість електронів, які виходять з верхніх 0-10 нм аналізованого матеріалу. WDXS

вимагає умов високого вакууму ( $P \sim 10^{-8}$  мілібар) або надвисокого вакууму (UHV;  $P < 10^{-9}$  мілібар). Хоча в даний час розробляється область WDXS при атмосферному тиску, в якій зразки аналізуються під тиском кілька десятків мілібар.

ESCA (рентгенівська електронна спектроскопія для хімічного аналізу) - аббревіатура, введена дослідницькою групою Кая Зигбана, щоб підкреслити хімічну (а не просто елементарну інформацію, яку надає методика. На практиці, використовуючи типові лабораторні джерела рентгенівського випромінювання, XPS виявляє всі елементи з атомним номером ( $Z$ ) від 3 (літій) і вище. Він не може легко виявити водень ( $Z = 1$ ) або гелій ( $Z = 2$ ).

## 2.2 Скануюча електронна мікроскопія

В сучасних наукових та прикладних дослідженнях застосовують світлову та електронну мікроскопію, в яких відповідно для дослідження використовують світлові і електронні промені. Оптична просвітна мікроскопія (світлова мікроскопія) характеризується малою глибиною різкості і відносно невисокою роздільною здатністю, яка визначається довжиною хвилі світлового променя і складає приблизно мікромметр. Електронний мікроскоп завдяки високій роздільній здатності (більш ніж на два порядки вище у порівнянні зі світловим мікроскопом) дозволяє спостерігати тонкі особливості і деталі структури мікрооб'єктів на атомно-молекулярному рівні. Ці прилади за своїм призначенням розділяють на трансмісійні і скануючі електронні мікроскопи.

Трансмісійний електронний мікроскоп використовують для дослідження дуже тонких плівок (товщина плівок є меншою ніж 100 нм), роздільна здатність електронного променя є високою (до 0,3 нм). В даній мікроскопії найважчим є приготування ультратонких плівок.

Скануюча електронна мікроскопія - метод дослідження поверхневої структури мікрооб'єкта шляхом аналізу відбитого «електронного зображення». Цей метод, винайдений в 1950-х роках, дозволяє отримувати зображення поверхні зразка з роздільною здатністю до кількох нанометрів. Зображення, які отримують в скануючому електронному мікроскопі, виглядають трьохмірними і зручними для вивчення структури поверхні. Додаткові методи дозволяють отримувати інформацію про елементний склад поверхні.

Принцип роботи скануючого електронного мікроскопа показано на рис.2.2. Сфокусований електронний промінь пробігає прямокутну ділянку зразка, внаслідок чого з поверхні емітуються вторинні та пружно-відбиті електрони. Сигнали цих променів детектуються і направляються на синхронізовану скануючу розгортку монітора, утворюючи зображення поверхні в різних режимах променів. Ширина скануючої зони визначає величину збільшення зображення. Крім вторинних та пружно-відбитих променів аналізуються ще інші сигнали від інших детекторів, які знаходяться навколо камери мікроскопа.

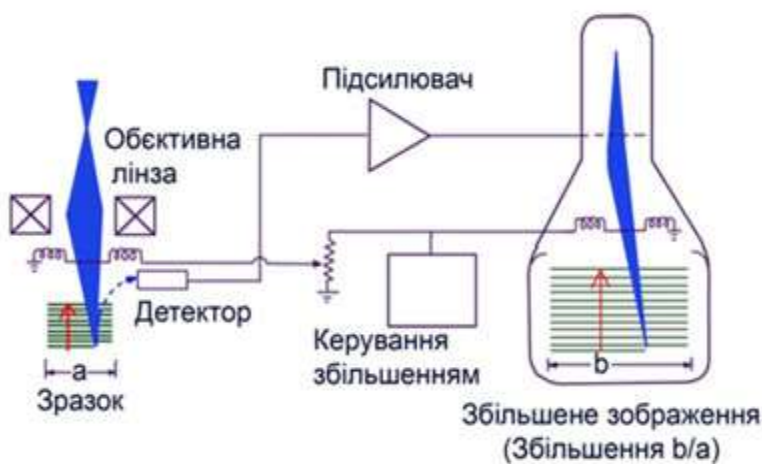


Рис. 2.2. Принцип роботи скануючого електронного мікроскопа

В залежності від механізму реєстрації сигналу розрізняють декілька режимів роботи скануючого електронного мікроскопа: режим вторинних

електронів, режим відбитих електронів, режим катодолюмінісценції і т.д (рис. 2.3).

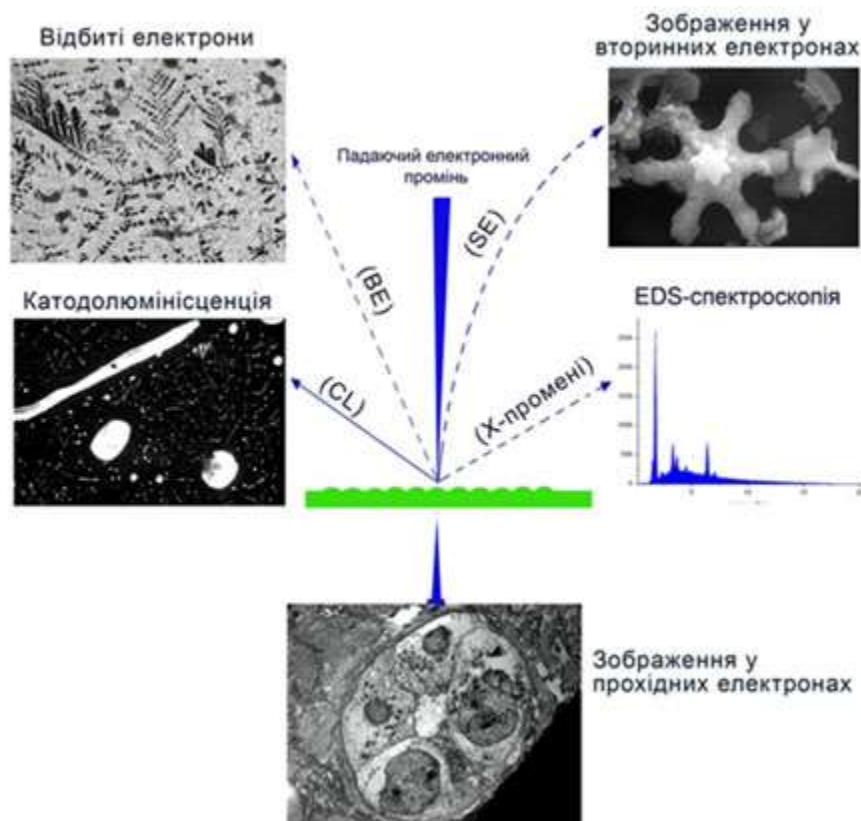


Рис.2.3. Режим реєстрації сигналів у скануючому електронному мікроскопі

1) Вторинні електрони (secondary electrons, SE) за своєю природою є низько-енергетичними (<50 eV), виходять з приповерхневого шару зразка товщиною до 10 нм під дією падаючого високоенергетичного електронного променя (2-30 кеВ). Інтенсивність емітованих вторинних електронів залежить від хімічного складу поверхні і від морфології (будови і структури) поверхні.

2) Пружно-відбиті електрони (back-scattered, BE) є відбитими від поверхні електрони, мають приблизно таку ж енергію що і падаючі електрони. Порівняно з вторинними пружно-відбиті електрони дозволяють отримати інформацію про більш глибокі шари зразка (до кількох мікрометрів). Пружно-відбиті електрони дозволяють отримувати контрастну картину композиційного складу (середнього

атомного номера) та топографічне зображення. Ці зображення одержують при допомозі спеціальних детекторів та методик.

3) Явище катодолюмінісценції теж можна досліджувати в скануючій електронній мікроскопії, оскільки в певного класу матеріалів виникає свічення у видимій області під дією падаючого електронного променя. Катодолюмінісценція особливо є ефективною при дослідженнях люмінесцентних матеріалів.

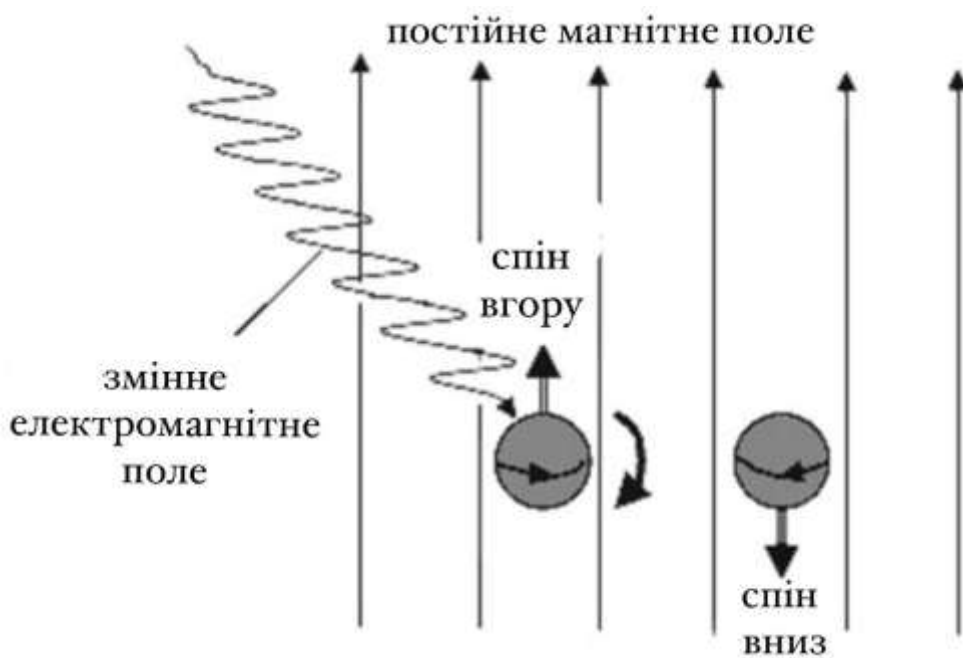
4) Мікрозонд, або рентгеноспектральний мікроаналіз - метод визначення елементного складу області поверхні речовини. Суть методу полягає у якісному та кількісному аналізі спектрів рентгенівського випромінювання речовини внаслідок бомбардування останньої електронним променем (зондом) електронного скануючого мікроскопа, реєструючи характеристичне та гальмівне рентгенівське випромінювання. Це можуть бути як якісні так і кількісні вимірювання з реєстрацією домішок з чутливістю 0,1-0,01% по масі. Абсолютна чутливість лежить в межах  $10^{-12}$ - $10^{-16}$  г при контролі локальних областей розміром 1-2 мкм. Спектрометри рентгенівського випромінювання поділяються на 1) прилади з дисперсією по довжинах хвиль і 2) прилади з дисперсією по енергії. В енерго-дисперсійному аналізаторі використовують напівпровідникові твердотільні детектори. Вони реєструють кількість квантів випромінювання і їх енергію.

### **2.3 Ядерний магнітний резонанс**

Ядерний магнітний резонанс - резонансне поглинання електромагнітних хвиль атомними ядрами, що відбувається при зміні орієнтації векторів їх власних моментів кількості руху. ЯМР виникає в зразках, поміщених в сильне постійне магнітне поле, при одночасному впливі на них слабого змінного електромагнітного поля радіочастотного діапазону (силові лінії змінного поля повинні бути перпендикулярні силовим лініям постійного поля). Для ядер водню

(протонів) в постійному магнітне поле напруженістю 104 Ерстед резонанс настає при частоті радіохвиль 42.58 МГц. Для других ядер в магнітних полях 103-104 ерстед ЯМР спостерігається в діапазоні частот 1-10 МГц. ЯМР широко використовується у фізиці, хімії і біохімії для дослідження структури твердих тіл і складних молекул. У медицині за допомогою ЯМР з дозволом 0.5-1 мм отримують просторове зображення внутрішніх органів людини.

Розглянемо явище ЯМР на прикладі найпростішого ядра - водню. Ядро водню це протон, що має певне значення власного механічного моменту кількості руху (спина). Відповідно до квантовою механікою вектор спина протона може мати тільки два взаємно протилежні напрямки в просторі, умовно позначаються словами "вгору" і "вниз". Протон має також і магнітний момент, напрямком вектора якого жорстко прив'язана до напрямку вектора спіна. Тому і вектор магнітного моменту протона може бути направлений або "вгору", або "вниз".



*Рис. 2.4. Переворот спіна протона в зовнішніх полях*

Таким чином, протон можна представити як мікроскопічний магнітик з двоякою можливою орієнтацією в просторі. Якщо помістити протон у зовнішнє



постійне магнітне поле, то енергія протона в цьому полі буде залежати від того, куди спрямований його магнітний момент. Енергія протона буде більше в тому випадку, якщо його магнітний момент (і спин) спрямований в бік, протилежний полю. Цю енергію позначимо  $E \uparrow \downarrow$ . Якщо магнітний момент (спін) протона спрямований в ту ж сторону, що і поле, то енергія протона, що позначається  $E \uparrow \uparrow$ , буде менше ( $E \uparrow \uparrow < E \uparrow \downarrow$ ). Нехай протон виявився саме в цьому останньому стані. Якщо тепер протона додати енергію  $\Delta E = E \uparrow \downarrow - E \uparrow \uparrow$ , то він зможе стрибком перейти в стан з більшою енергією, в якому його спін буде спрямований проти поля.

Додати енергію протона можна, "опромінюючи" його квантами електромагнітних хвиль з частотою  $\omega$ , яка визначається співвідношенням  $\Delta E = \hbar\omega$ . Перейдемо від окремого протона до макроскопічного зразка водню, який містить велику кількість протонів. Ситуація буде виглядати так. У зразку через усереднення випадкових орієнтацій спінів приблизно рівні кількості протонів при накладення постійного зовнішнього магнітного поля виявляться відносно цього поля зі спинами, спрямованим "вгору" і "вниз". Опромінення зразка електромагнітними хвилями з частотою  $\omega = (E \uparrow \downarrow - E \uparrow \uparrow) / \hbar$ , викличе "масовий" переворот спинів (магнітних моментів) протонів, в результаті якого всі протони зразка опиняться в стані зі спинами, спрямованим проти поля. Такий масова зміна орієнтації протонів буде супроводжуватися різким (резонансним) поглинанням квантів (і енергії) опромінюючого електромагнітного поля. Це і є ЯМР. ЯМР можна спостерігати лише в зразках з великим числом ядер ( $10^{16}$ ), Використовуючи спеціальні методики і високочутливий прилади.

## РОЗДІЛ 3. НАНОКОМПОЗИТ НА ОСНОВІ ГІДРОКСОПАТИТУ КАЛЬЦІЮ ТА УЛЬРАДИСПЕРНОГО ГРАФІТУ

### 3.1 Технології отримання композитних матеріалів на основі гідроксопатиту кальцію

Розробка технологій отримання нових композитних матеріалів на основі гідроксопатиту кальцію (ГАП) - хімічного аналога мінералу кістки, перш за все спрямована на поліпшення властивостей наявних біоімплантатів на основі ГАП. При відновленні кісткової тканини, однією з важливих умов виступає електрична провідність імпланта, що необхідно для проходження електричних нервових імпульсів. Саме тому останнім часом головна увага дослідників, що займаються синтезом і властивостями композитів на основі ГАП, приділена проблемі високої електропровідності. При цьому, для отримання композиту можна використовувати або полімер з високою електропровідністю, який володіє біотолерантні, або різні вуглецеві матеріали. Крім медико-біологічних застосувань, ГАП останнім часом використовують у сенсорних та інших мікроелектронних пристроях. Композити на основі ГАП і вуглецевих матеріалів володіють високою термічною стійкістю. Так стехіометричний ГАП залишається стійким за температур до 1350 °С. В роботі Ф.Чена та ін. [24] на основі гідроксопатитових нанодротів запропонований дизайн електропровідного паперу. Оскільки електронні прилади сприйнятливі до навколишнього середовища, наприклад, вологості, загазованості або високої температури, то ключовою умовою досліджень в цьому напрямку залишається поліпшення їх прикладних властивостей, зокрема електропровідності. Цій проблемі присвячено ряд публікацій, зокрема [33].

Відомо, що нативна кістка володіє значним п'єзоелектричним ефектом, що передбачає використання композитів на основі гідроксопатиту кальцію і ультрадисперсного графіту в якості заміників кістки. У роботах [32] показано,

що зовнішня електрична стимуляція пошкодженої кістки сприяла прогресивному загоєнню. Також використання вуглецевих наноматеріалів, зокрема, вуглецевих нанотрубок, істотно покращує механічні властивості імплантів.

У даній роботі нами синтезовані композити на основі нанодисперсного гідроксопатиту кальцію, ультрадисперсного графіту, целюлозних волокон та електропровідного епоксидного олігомеру. Такі композити володіють високою термічною стійкістю і можуть бути використані в різних медичних і технічних цілях.

### **3.1 Методика отримання зразків**

Для отримання струмопровідних зразків композитів були використані наступні основні реагенти: чотирьохводний кристалогідрат нітрату кальцію ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), дванадцятиводний кристалогідрат кислій солі фосфату натрію ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), гідроксид амонію ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), волокна целюлози, ультрадисперсний графіт, епоксидний олігомер, затверджувач епоксидного олігомеру.

Методика отримання зразків була наступною [24]:

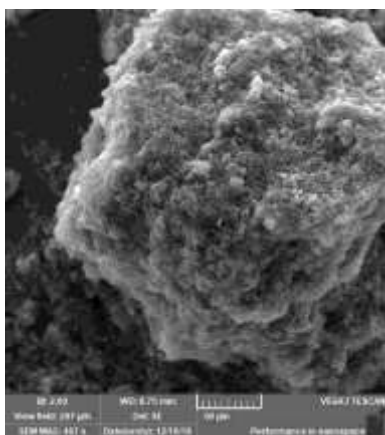
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  40 г та  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  40 г окремо розчинялися в дистильованій воді при нагріванні. Після розчинення розчин  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  додавався до розчину  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , при цьому паралельно додавався туди ж гідроксид амонію для підтримки кислотності не менш ніж 10. Після додавання гідроксиду амонію розчин залишали на 1.5 години грітися при постійному перемішуванні, далі в розчин додавали 10 г ультрадисперсного графіту і 4 г целюлозних волокон, після чого розчин залишали ще на 24 години без перемішування і нагрівання. В результаті проведених операцій протягом зазначеного часу відбувалося випадання осаду - гідроксопатиту, частинки якого знаходилися у міжволоконному просторі целюлози поряд з частинками графіту.

Після закінчення 24 годинного періоду утворена маса відфільтровувалася і висушувалася.

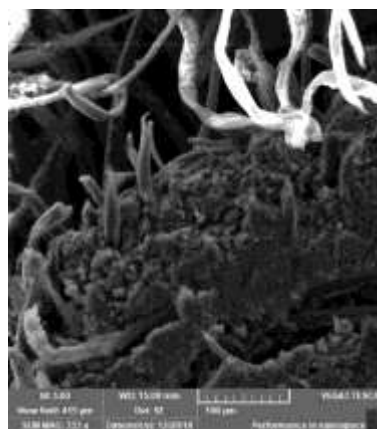
З висушеної маси ГАП + графіт + целюлозні волокна у фторопластовій формі формувався зразок заданої форми і розмірів. Зразок просочувався розчином епоксидної смоли і затверджувача і прогрівався протягом 1 години.

Отримано два види зразків: I - композит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ +графіт+целюлозні волокна; II - композит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  +графіт+целюлозні волокна +епоксидний олігомер.

Для дослідження даних композитних матеріалів були залучені методи скануючої електронної мікроскопії - СЕМ, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії - РФС, метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії - ЕДРС.



*a*



*б*

*Рис. 3.1. СЕМ-зображення зразків  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  + графіт + целюлозні волокна (а) та  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  + графіт + целюлозні волокна + епоксидний олігомер (б).*

Рентгенівські фотоелектронні спектри досліджуваних композитів були отримані на фотоелектронному спектрометрі фірми “JEOL” - “JSPM-4610” з використанням монохроматичного  $\text{Mg K}_\alpha$  (1253.6 eV) рентгенівського

джерела. Під час проведення експерименту вакуум в аналітичній камері становив  $10^{-7}$  Па, точність визначення енергії зв'язку електронів 0.1 eВ.

З огляду на дослідження провідних властивостей композитів, при отриманні фотоелектронних спектрів елементів на поверхню зразка золото не наносилося.

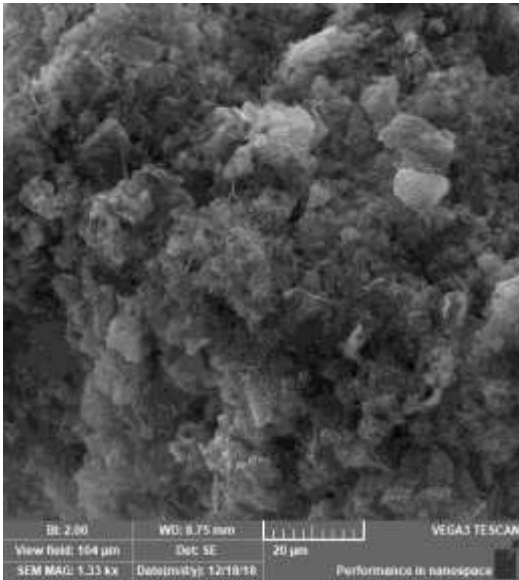
### 3.2 Електронні властивості

У малому збільшенні на СЕМ зображеннях (рис. 3.1) спостерігається істотна відмінність у морфології зразків. Композит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ +графіт+целюлозні волокна (рис. 3.1 (а)) являє собою окремі масивні сфероподібні фрагменти, у той час як присутність епоксидного олігомеру в структурі другого композиту (рис. 3.1 (б)) сприяло утворенню волокон, які зв'язують частинки.

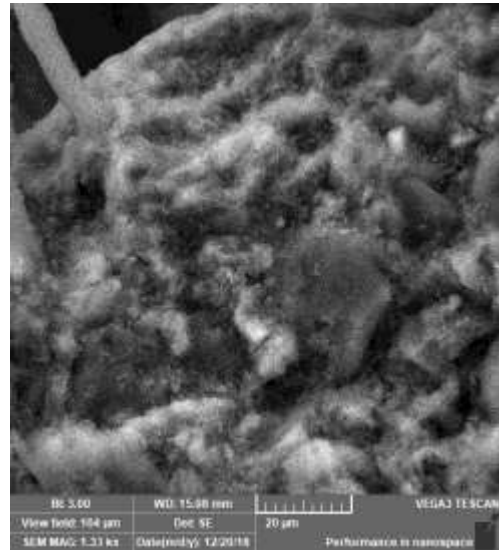
Зі збільшенням роздільної здатності можна спостерігати трансформацію морфологічних особливостей зразків (рис. 3.2). Як видно при масштабі 20 мкм (рис. 3.2 (а, б)) у зразку І спостерігаються об'єкти правильної форми з розміром від 1 до 10 мкм, тоді як другий зразок показує майже однорідну морфологічну картину по всій досліджуваній поверхні. В деяких випадках на зразках І чітко спостерігалися пластини різної форми з вищевказаними розмірами. Для першого зразка характерна наявність пор із розмірами до 1.5 мкм. Очевидно, що присутність епоксидного олігомеру в другому зразку призводить до неперервної картини без пор і чітко спостережуваних мікрооб'єктів.

При переході до більшого збільшення (рис. 3.2 (в, г)) у зразку І детально спостерігаються двовимірні об'єкти з розміром до 3 мкм. Також можна бачити довгасті волоконноподібні включення з тими ж характерними розмірами. При цьому ж збільшенні другий зразок демонструє значні відмінності, які характеризуються монотонністю спостережуваної поверхні. Однак, при цьому в значній частині поверхні спостерігаються характерні включення із розміром 1.0 -

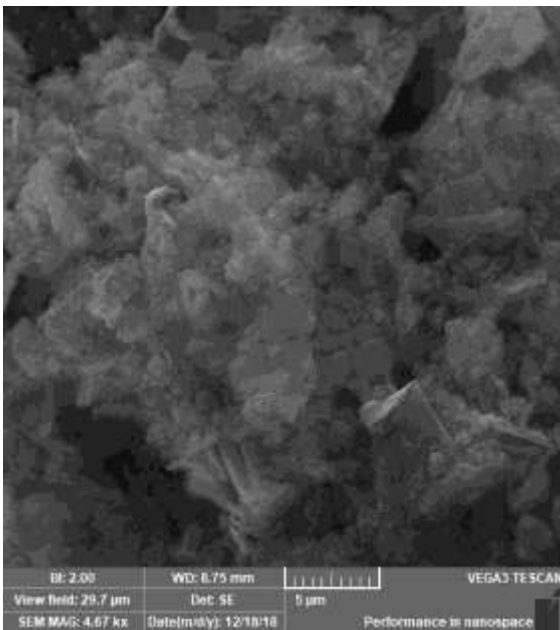
2.0 мкм. Для першого зразка помітно спостереження пор з іще меншими розмірами.



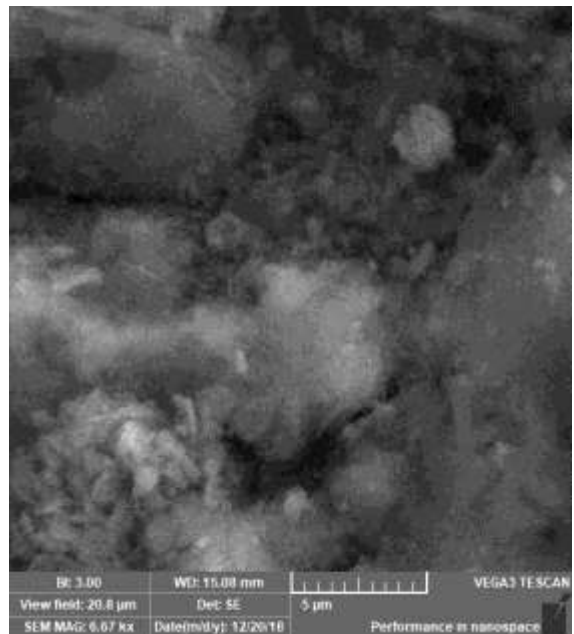
*a*



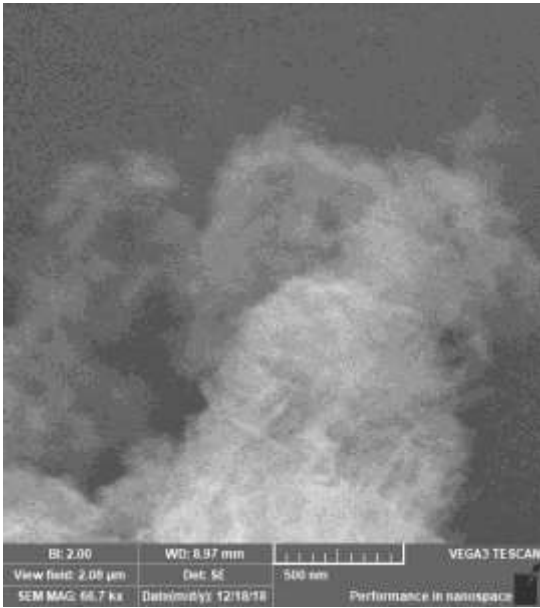
*б*



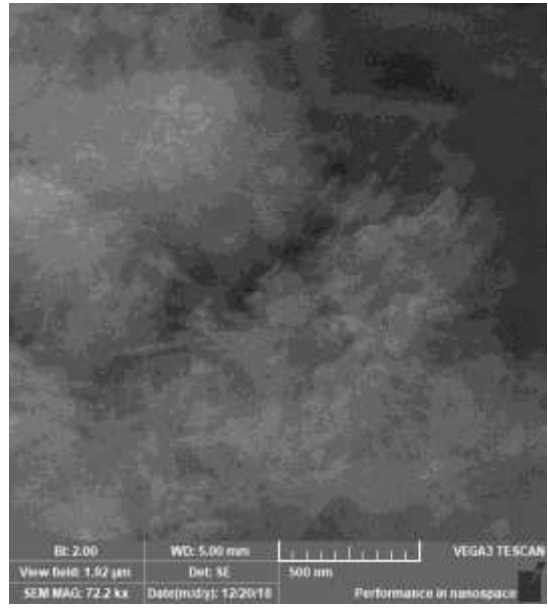
*в*



*г*



д



е

*Рис. 3.2. СЕМ-зображення зразків  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ +графіт+целюлозні волокна (а, в, д) та  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ +графіт+целюлозні волокна+ епоксидний олігомер (б, г, е).*

На нанорівні для обох зразків характерна наявність волокон з діаметром  $\sim 20$  нм і протяжністю до 300 нм. Отже додавання епоксидного олігомеру мало змінює морфологічні параметри другого зразка на нанорівні.

Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) встановлено істотну відмінність в електронній структурі синтезованих композитів. Порівняльний аналіз РФС спектрів (рис. 3.3 і 3.4), на яких представлені спектри C 1s обох композитів, показав, що в зразках присутні зв'язки  $-C-C-$ , а також зв'язки, характерні для складних вуглецевих сполук типу  $-C-O-$  та  $C=O$ .

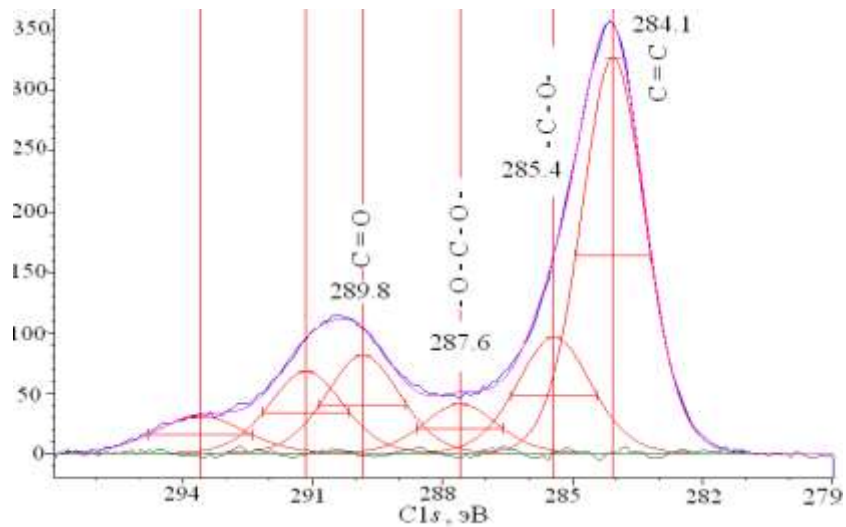


Рис. 3.3. РФС-спектри  $C1s$  зразка  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  + графіт + целюлозні волокна.

Спектри вуглецю для композиту з вмістом епоксидного олігомеру мають більш складну тонку структуру, оскільки в епоксидному олігомері міститься значна кількість різних вуглецевих зв'язків. Положення компонентів розкладання спектрів  $C 1s$  електронів для обох композитів наведено в таблиці 2.

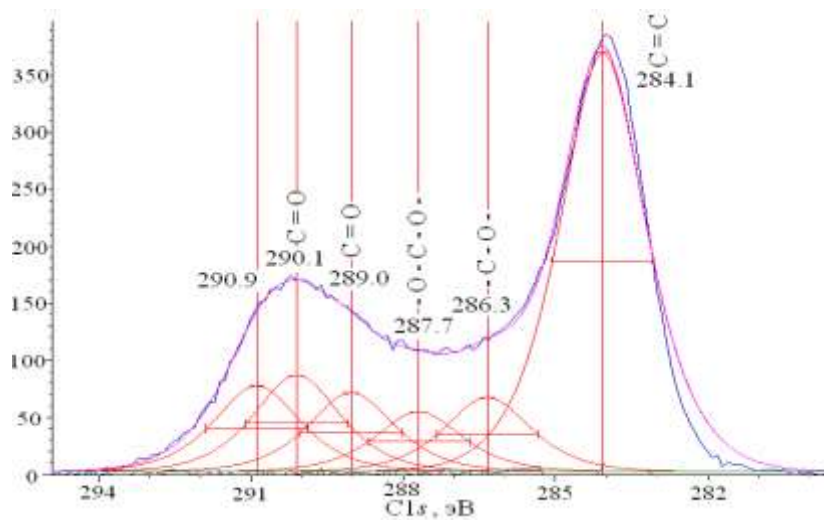


Рис. 3.4. РФС-спектри  $C1s$  зразка  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  + графіт + целюлозні волокна + епоксидний олігомер



Розкладання спектрів на компоненти проводилося зі збереженням характерних ширин на половині висоти для відповідних зв'язків вуглецю. Як видно з наведених експериментальних даних число зв'язків О-С-О (піки близько 287.6 еВ) для обох зразків залишається практично однаковим. Спостерігається велика різноманітність зв'язків С-О для першого зразка, що свідчить про більшу різноманітність локального оточення атомів вуглецю. При цьому число зв'язків не мостикового вуглецю типу С-О- істотно зменшується в другому зразку. Даний факт корелює зі зміною ширини лінії О 1s, у другому зразку, яка на  $\sim 0.9$  еВ менше ніж в першому. Це свідчить про більше структурне впорядкування атомів вуглецю.

Таблиця 2

**Енергія зв'язку (еВ) і ширина на половині висоти (ШНПВ) (еВ) ліній  
основних рівнів атомів досліджуваних сполук**

Сполука	O 1s	P 2p	Ca 2 p <sub>3/2</sub>	C 1 s
Композит (Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> +графіт+целюлоза)	531.7 (3.9)	134.0 (4.0)	348.1 (3.0)	284.1 (1.7) –C=C–
				285.4 (2.0) –C–O–
				287.6 (2.0) –C–O–
				289.8 (2.0) –C=O
				291.2 (2.0) –C=O
293.6 (2.3) сателіт				
Композит (Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> )	532.2 (3.0)	-	347.3 (2.0)	284.1 (2.0) –C=C–
				286.3 (2.0) –C–O–

+графіт+целюлоза+ епоксидний олігомер)				287.7 (2.0) –O–C–O–
				289.0 (2.0) –C=O
				290.1 (2.0) –C=O
				290.9 (2.0) –C=O
Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	531.2 (2.0)	133.3 (2.4)	347.3 (2.0)	-

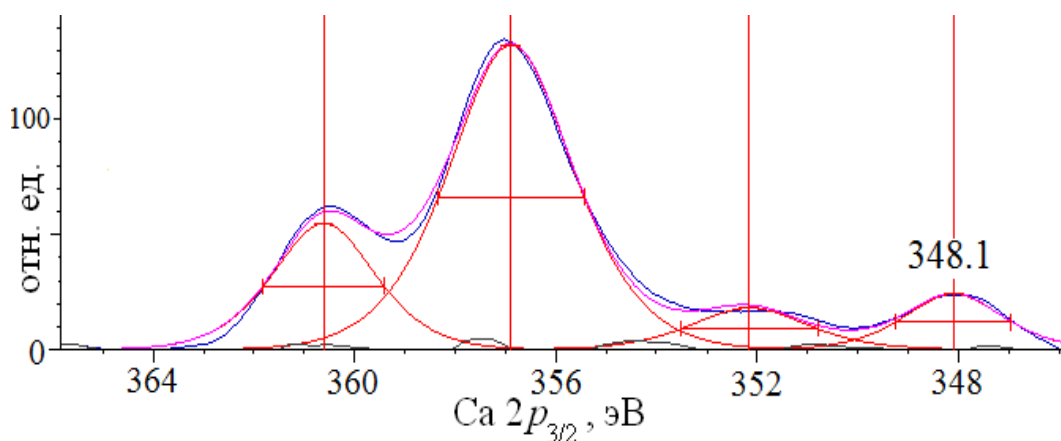
У другому зразку спостерігається збільшення відносної частки зв'язків C = O і C-O в загальному балансі вуглецевих зв'язків. Виходячи з відношення експериментальних інтенсивностей піків ~ 290.0 еВ, можна стверджувати, що параметр збільшення знаходиться в інтервалі від 1.3 до 1.4. Пік, що знаходиться в першому зразку приблизно на 293.6 еВ характеризує сателітну структуру спектра вуглецю. Його відсутність у другому зразку вказує на істотну зміну кристалічного поля в околі атомів вуглецю. Збільшення кількості компонент розкладання в другому зразку також вказує на збільшення кількості нееквівалентних положень вуглецю у сполучі з епоксидним олігомером.

Аналіз даних РФС обох композитів показав (рис. 3.5, 3.6, табл. 2), що присутність в структурі композиту олігомера призводить до перерозподілу заряду атомів. Як видно з таблиці 1.1, модифікація композиту епоксидним олігомером призводить до зменшення негативного заряду на кисні і збільшення його на атомах кальцію, що вказує на зменшення іонної складової хімічного зв'язку в загальному балансі хімічного зв'язку.

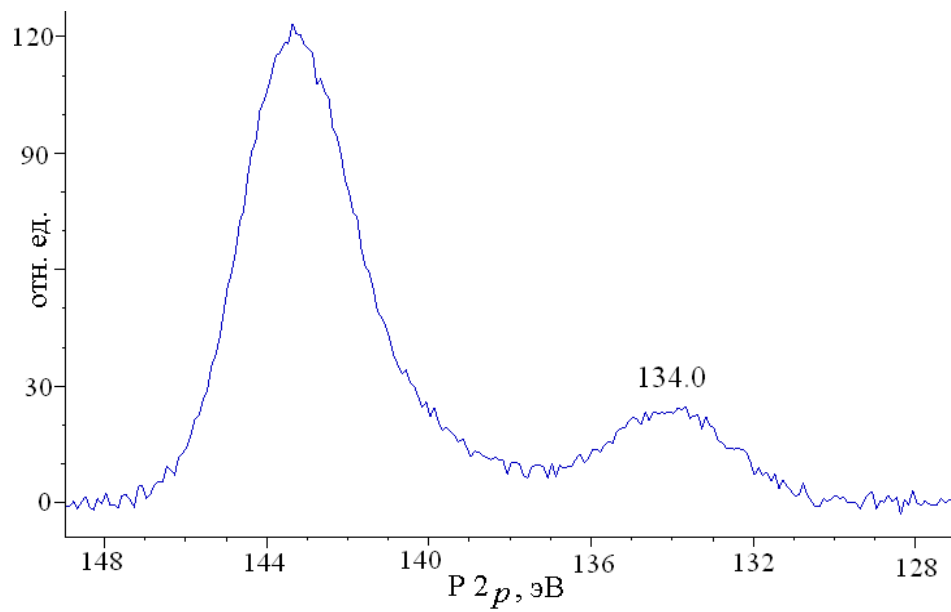
Примітно, що для композиту І рентгенофотоелектронні лінії елементів Са, Р, О мають "клони" і зміщуються в бік великих енергій, що свідчить про зарядку зразка в процесі зйомки. Причому інтенсивність дублетних ліній для першого

зразка істотно більше. У той же час РФС спектри композиту з епоксидним олігомером не мають дублювання ліній, наприклад (рис. 3.6). Це свідчить про те, що в зразку I присутні як струмопровідні фрагменти, пов'язані з графітом, так і фрагменти, які виявляють діелектричні властивості, властиві гідроксоапатиту. СЕМ зображення зразка I, отримане за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії підтверджує, що вуглець розподілений по композиту нерівномірно.

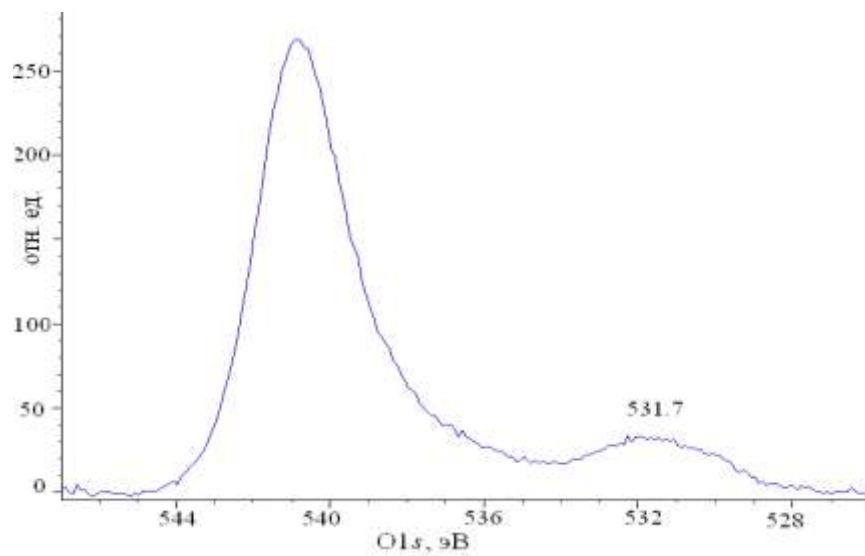
У другому зразку, присутність епоксидного олігомеру забезпечує перколяційний ефект провідних ділянок і як наслідок зразок проявляє провідні властивості. Ширина на половині висоти спектра  $\text{Ca}_{2p}$  для досліджуваних сполук змінюється майже в 2 рази. Так для стехіометричного апатиту кальцію -  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , відповідно до таблиці 2, вона становить 2 еВ. У той же час для композиту I ширина на половині висоти Ca 2p-спектра становить 3.9 еВ. При переході до композиту II ШНПВ знижується до 3.0 еВ. Такого роду результат свідчить про те, що нанодисперсний апатит кальцію маючи на поверхні значну частину атомів кальцію при взаємодії під час синтезу композитів утворює значну кількість зв'язків, що призводять до великої кількості нееквівалентних положень кальцію.



*a*



**б**



**в**

*Рис. 3.5. РФС-спектри зразка  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  + графіт + целюлозні волокна (а) Ca 2p, (б) P 2p, (в) O 1s.*

Наявність істотної кількості кальцію на поверхні не тільки нанодисперсного апатиту, а й композитів підтверджена електронно-мікроскопічними дослідженнями (рис. 3.7). Спостерігається суттєвий малиновий окрас знімка, що як зазначено на палітрі, характерно для кисню. При олігомеризації ж першого композиту відбувається істотне впорядкування і скорочення кількості нееквівалентних положень атомів кальцію. І таким чином у другому композиті ШНПВ Ca 2p спектра істотно зменшується в порівнянні з композитом I.

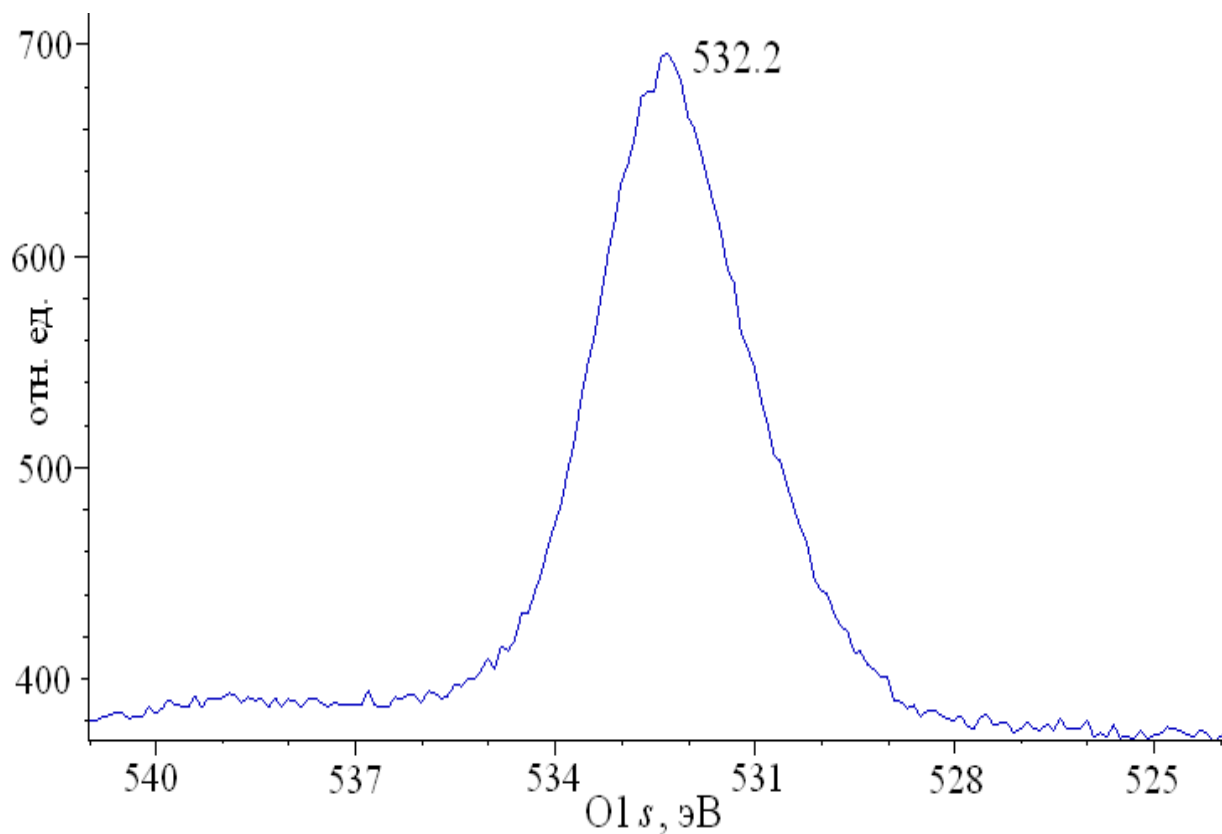
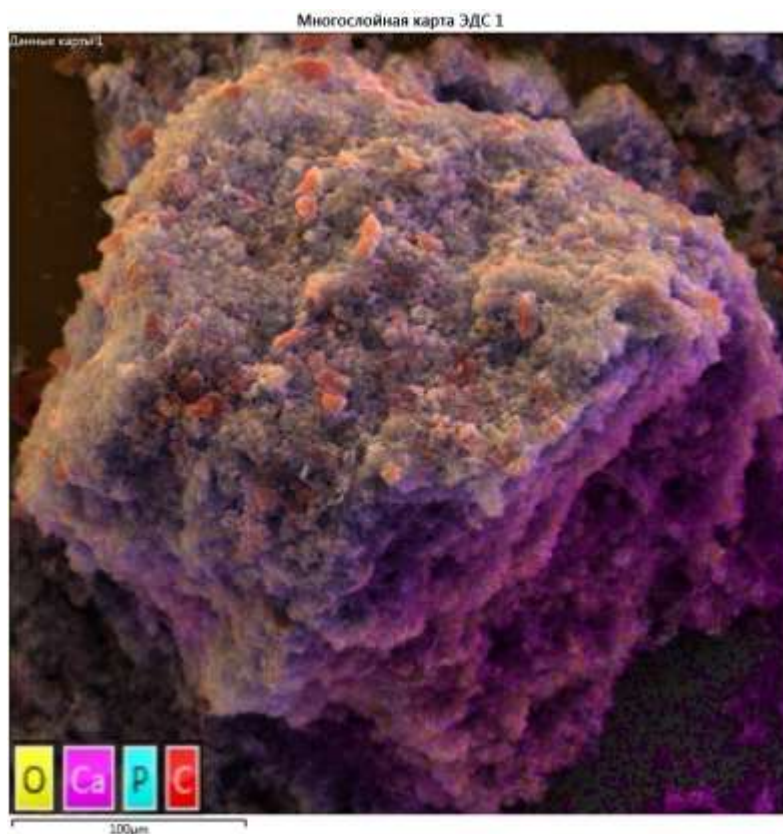


Рис. 3.6. O 1s РФС-спектр зразка  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  + графіт + целюлозні волокна + епоксидний олігомер.



*Рис. 3.7. СЕМ зображення зразка  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  + графіт + целюлозні волокна, отримане за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії.*

Положення максимумів Ca 2р-спектра для композиту II і стехіометричного апатиту збігаються, в той час як для композиту I спостерігається істотне енергетичне зміщення до 0.8 еВ в сторону високих енергій зв'язку, що вказує на істотний відхід електронної щільності з атомів кальцію. Відносно поведінки максимумів O 1s рівнів відзначається істотна симбатність.

При переході до композиту істотно змінюється положення і ширина лінії фосфору (табл. 2), що є наслідком суттєвої деформації фосфорних тетрадрів і як наслідок наявності значної кількості нееквівалентних положень фосфору, що позначається на ширині лінії P 2р.

## ВИСНОВКИ

Вперше синтезовано композити на основі нанодисперсного гідроксоapatиту кальцію і нанодисперсного графіту. Досліджено морфологічні особливості та електронну будову комплексів. Встановлено, що модифікація композиту на основі нанодисперсного апатиту, ультрадисперсного графіту, целюлозних волокон епоксидним олігомером з затверджувачем має суттєвий вплив на комплекс властивостей отриманого матеріалу, зокрема призводить до виникнення електропровідності зразка.

Розглянуті питання електронно-енергетичної будови, взаємозв'язку атомної та електронної будови, а також функціональних властивостей синтетичних і природних апатитів і апатитоподібних сполук, а також питання практичного застосування нанокомпозитів на основі апатиту кальцію та нанодисперсного вуглецю. Досліджено механізми взаємодії нанорозмірних частинок апатиту з вуглецевими наноматеріалами. Встановлено, що модифікація апатиту вуглецевими наноматеріалами призводить до утворення молекулярних комплексів і впорядкування структури зі збільшенням частки ковалентної складової в загальному балансі хімічного зв'язку. Вплив розмірного ефекту нівелюється за рахунок значного вільного об'єму та стабільності кристалічної ґратки апатиту. Визначено, що для більш оптимальної взаємодії апатиту з вуглецевими нанотрубками при утворенні композиту необхідна попередня функціоналізація нанотрубок.

Розроблено та вдосконалено ряд методів синтезу нанодисперсних зразків апатитів та отримано нанокомпозити з високою питомою поверхнею. Запропоновано нові методи отримання наноматеріалів на основі апатиту кальцію для потреб медицини.

Вперше синтезовано композити на основі нанодисперсного гідроксоapatиту кальцію і ультрадисперсного графіту. Отримано два види

зразків: I - композит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ +графіт+целюлозні волокна; II -  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  +графіт+ целюлозні волокна +епоксидний олігомер. Методами електронної скануючої мікроскопії та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії досліджено структурні особливості та електронну будову зразків. Композит I являє собою сполуку, в якій присутні провідні і непровідні складові. Модифікація композиту епоксидним олігомером з затверджувачем призводить до появи провідності у матеріалу.

Композити мають різну будову поверхні майже на всіх масштабах ієрархічної будови, однак, було показано, що додавання епоксидного олігомеру мало змінює морфологічні параметри зразка на нанорівні.

Аналіз РФС даних обох композитів показав, що додавання графіту або / та епоксидного олігомеру істотно змінює зарядовий стан атомів і природу хімічного зв'язку в зразку. Додавання епоксидного олігомеру до складу композиту призводить до зменшення негативного заряду на кисні і збільшення його на атомах кальцію, що вказує на зменшення іонної складової хімічного зв'язку в загальному балансі хімічного зв'язку.

Окрім зв'язків -C-C- в досліджуваних сполуках виявлені зв'язки, характерні для складних вуглецевих сполук типу C-O-і C = O. Для композиту II спостерігається збільшення відносної частки зв'язків C = O в загальному балансі зв'язків вуглецю.

Мікроскопічні та РФС дані показали наявність великої кількості як електропровідних так і непровідних ділянок в композиті I. Встановлено наявність перколяційного ефекту, який призводить до незначної електропровідності композиту I. Додавання епоксидного олігомеру в композит II сприяє формуванню значно більш міцних зв'язків між провідними фрагментами зразка і, як наслідок, композит II є значно більш однорідним по провідності і проявляє властивості провідника.



Отримані композити мають високу термічну стійкість, властиву гідроксоапатиту, і можуть бути перспективними у використанні для широкого спектра застосувань. Таким чином встановлено, що модифікація композиту на основі нанодисперсного апатиту, ультрадисперсного графіту, целюлозних волокон епоксидним олігомером з затверджувачем має суттєвий вплив на комплекс властивостей отриманого матеріалу, зокрема призводить до виникнення електропровідності зразка.

Додавання епоксидного олігомеру мало змінює морфологічні параметри зразка на нанорівні. Для композиту II спостерігається збільшення відносної частки зв'язків C = O в загальному балансі зв'язків вуглецю.

Отримані композити мають високу термічну стійкість, властиву гідроксоапатиту і можуть бути перспективними у використанні для широкого спектра застосувань.

Встановлено, що основними особливостями електронної будови розглянутих сполук є подібність *K*-спектрів кальцію, а також істотна локалізація *d*-оболонки кальцію (у внутрішній області ефективного потенціалу), що визначає її атомарний характер.

Розроблено методику отримання композитів гідроксиапатит кальцію-вуглецеві наноматеріали та проведено дослідження їх атомно-електронної будови та фізичних властивостей спектральними методами. Встановлено збільшення електронної густини на атомах кальцію для композитів гідроксиапатит кальцію-вуглецеві наноматеріали, яке обумовлене наявністю у кальцію 3*d* рівня, що зароджується.

Результати досліджень можуть бути використанні при створенні біоматеріалів нового покоління з регульованими макроструктурними характеристиками для забезпечення наноструктурної організації певних елементів для регулювання їх біологічної поведінки.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Kurgan N.A., Karbivskyu V., Kasyanenko V. Kh.Morphology and Electronic Structure of Nanoscale Powders of Calcium Hydroxyapatite // *Nanoscale Research Letters* 2015, Vol. 10, No 41, doi:10.1186/s11671-015-0770-1
2. Soroka A.P., Karbivskyu V.L., Kasyanenko V.Kh. First-principles study of electronic, atomic, structures, phonon spectra and dielectric properties of calcium and cadmium apatites // *Functional materials*, 2015, Vol.22, #1, p. 79-92.
3. V.L. Karbivskyu, N.A. Kurgan, V.Kh. Kasyanenko, Yu.A. Lukyanenko, L.I. Karbovskaya. Preparation of nanowires based on the tobacco mosaic virus and gold nanoparticles // *Funct. Mater.* 2015; 22 (2): 258-262.
4. Касияненко В.Х., Карбовский В.Л., Смоляк С.С., Слуховский О.И., Карбовская Л.И., Носенко, В.К. Рентгеноспектральные исследования аморфного металлического сплава  $Fe_{82}Si_4V_{14}$  // *Металлофизика и новейшие технологии.* – 2015. - Т. 37, №1, с. 37-47.
5. А.П. Сорока, В.Х. Касияненко, В.Л. Карбовский. Особенности электронной структуры фосфатных и ванадатных апатитов кальция и кадмия // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* – 2015. - Т. 13, №1, с. 135-146.
6. Касияненко В.Х., В.Л. Карбовский, В.А. Артемюк, Карбовская Л.И., Смоляк С.С., Л.П. Ключенко, А.И. Соколов, В.Е. Лозовой, Ю.А. Лукьяненко, Носенко В.К. Субшероховатость и морфологические особенности поверхности аморфного сплава  $Fe_{82}Si_4V_{14}$  при термической обработке // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* – 2015. - Т. 13, №2, с.337-347.
7. Касияненко В.Х., В.А. Артемюк, В.Л. Карбовский, М.Т. Когут, Карбовська Л.І., Є.А. Бородянський Одержання та фізичні властивості моно- та

- багатошарових наноструктур срібла // *Металлофизика и новейшие технологии.* – 2015. - Т. 37, №6, с. 763-773.
8. В.Х. Касьяненко, В.Л.Карбовский, Н.А.Курган, Л.И. Карбовская, Е.И. Гетьман. Электронная структура ванадийсодержащих апатитоподобных соединений кальция, изоморфно-модифицированных щелочными и редкоземельными металлами // *Металлофизика и новейшие технологии,* 2015, **37**, №8, С. 1077-1087.
9. Курган Н.А. Электронная структура и морфология нанодисперсных порошков гидроксиапатита кальция // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* – 2014. Т. 12, № 1. - С.105 – 112.
10. Bakhtinov A.P., Vodopyanov V.M., Kudrynskyi Z.R., Kovalyuk M.Z., Netyaga V.V., Karbivskyy V.L., Vishniak V.V., Lytvyn O.S. Controlled synthesis and characterization of highly ordered core–shell nickel–carbon nanoparticle arrays on the van der Waals surfaces of layered semiconductor crystals // *Physica Status Solidi A.* – 2014. V. 211, № 2. - P. 342–350.
11. Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Ковалюк З.Д., Кудринский З.Р., Нетяга В.В., Вишняк В.В., Карбовский В.Л., Литвин О.С. Морфология, химический состав и электрические характеристики гибридных структур, выращенных на основе нанокompозита (Ni–C) на ван-дер-ваальсовой поверхности (0001) GaSe // *ФТТ.* – 2014. Т.56, № 10. - С. 2050-2061.
12. Pukha V.E., Karbovskii V.L., Rudchenko S., Drozdov A., Maleyev M., Starikov V., Pugachov A. Electronic and optical properties of superhard nanocomposite films obtained from C60 ion beam // *Mater. Res. Express.* – 2014. V. 1, № 3. - P. 035049, [doi:10.1088/2053-1591/1/3/035049](https://doi.org/10.1088/2053-1591/1/3/035049).
13. Карбовский В.Л., Сорока А.П. Атомная архитектура ванадатных и арсенатных апатитов кальция и кадмия // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* – 2014. Т.12, № 1. – С.91?103.

14. Карбовский В.Л., Ильинский А.Г., Касияненко В.Х., Слуховский О.И., Лепеева Ю.В., Карбовская Л.И., Соболев А.И. Электронное строение аморфного металлического сплава  $Fe_{77}Si_8B_{15}$  // Металлофизика и новейшие технологии. – 2014. № 7. – С.977-986.
15. Smolyak S. S., Karbivskyu V.L., Kasiyanenko V.H. Electronic structure and atomic structure peculiarities of isomorphic modified zinc diphosphates // Functional Materials. – 2014. V.21, № 1. – P. 80-85.
16. Карбовский В.Л., Курган Н.А., Касияненко В.Х., Карбовская Л.И. Взаимодействие вируса табачной мозаики с наночастицами золота // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2014. Т.12, № 4. – С. 665-673.
17. Карбовский В.Л., Шпак А.П., Курган Н.А. Получение функциональных бионаноматериалов на основе апатита кальция с использованием биогенного источника кальция // Наноразмерные системы и наноматериалы: исследования в Украине / Редкол. А.Г. Наумовец; НАН Украины. – К.: Академперіодика, 2014. – 768 с., С. 605-609.
18. Карбовский В.Л., Курган Н.А., Коваленко А.Г. Получение гибридных вирус-неорганических конструкций на основе вируса табачной мозаики и наночастиц золота // Наноразмерные системы и наноматериалы: исследования в Украине / Редкол. А.Г. Наумовец; НАН Украины. – К.: Академперіодика, 2014. – 768 с., С. 600-604.
19. Плюто И.В., Шпак А.П., Запорожец А.О., Замурняк А.Г., Тяжка Н.П., Панасенко Г.М. Использование технологии ИК-трансиллюминации бионаносистем для получения изображения глазного дна на базе прибора реального времени ИРИС // Наноматериалы и нанокомпозиты в медицине, биологии, экологии. - Киев: Наукова думка, 2011. – С. 422-427.

20. Запорожец А.А., Плюто И.В., Замурняк А.Г., Овчинникова Д.А., Карнаухова И.М. Использование технологии ИК-трансиллюминации бионаносистем для получения изображения глазного дна // Труды 54-й научной конференции МФТИ «Проблемы фундаментальных и прикладных естественных и технических наук в современном информационном обществе». Общая и прикладная физика. – М.: МФТИ, 2011. – С. 15-18.
21. Soroka A.P., Karbovskiy V.L., Kasiyanenko V.H. Electronic structure of calcium and cadmium apatites. *J. Functional Materials*. — 2010. Т. 17, № 3. – P. 347 – 354.
22. Карбовский В.Л., Шпак А.П., Вишняк В.В., Касияненко В.Х. Формирование нанорельефа поверхности золота при термическом испарении на поверхность Si(111) // *Металлофизика*. — 2010. Т. 32, № 10. – С. 1379 – 1387.
23. Ильинский А.Г., Шпак А.П., Карбовский В.Л., Лепеева Ю.В., Кабан И.Г. Особенности атомного строения металлических материалов в жидком и аморфном состояниях // *Металлофизика*. — 2010. Т. 8, № 3. – С. 483 – 502.
24. Shpak A.P., Brik A.V., Karbivskyy V.L., Dudchenko N.O., Ponomarenko O.M., Ivanitskiy V.P., Razumov O.M. Properties of nanoscale magnetically ordered particles of iron oxides and hydroxides, synthesized by different technologies // *Мінералогічний журнал*. — 2010. Vol. 32, № 1. — P. 5—13.
25. Karbivskyy V.L., Smolyak V.L., Shpak A.P., Zagorodniy Y.A., Kasiyanenko V.H. Electronic structure of triple tetrahedral structures on the calcium hydroxyapatite basis // *J. Functional Materials*. — 2010. Vol. 17, № 2. — P. 151—157.
26. Карбовский В.Л., Загородний Ю.А., Смоляк С.С., Касияненко В.Х. Электронное строение гидроксопироморфита -  $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  //

- Металлофизика и новейшие технологии. — 2010. Т. 31, № 12. — С. 1731—1737.
27. Калиниченко А.М., Мельников В.С., Брик А.Б., Карбовский В.Л., Е.А. Калиниченко Е.А., Шинкарук А.В., Багмут Н.Н., Гречановская Е.Е. Ионы железа и электронно-дырочные центры в бритоците и искусственном Fe-гидроксилapatите // *Мінерал. журн.* — 2010. 32, № 2. — С. 45—56.
28. Шпак А.П., Плюто И.В. Использование технологии ИК-трансиллюминации для анализа изображения глазного дна на базе системы реального времени ИРИС // *Наука та інновації.* — 2010. Т.6, №5. — С.29-31.
29. Плюто І.В., Шпак А.П., Запорожець А.О., Замурняк О.Г., Тяжка Н.П., Панасенко Г.М. Вдосконалення технології транссклерального просвічування для аналізу зображення очного дна // *Наукоємні технології.* — 2010. — №3-4. — С. 86-90.
30. Горбик П.П., Петрановская А.Л., Турелик М.П., Пилипчук Е.В., Чехун В.Ф., Лукьянова Н.Ю., Шпак А.П., Кордубан А.М., Тришин В.В., Шевченко Ю.Б. Синтез, физико-химические свойства и биоактивность полифункциональных нанокomпозитов для биологии и медицины // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* — 2010. Т.8, 4. — С. 749-765.
31. Карбовский В.Л., Курган Н.А., Касияненко В.Х. Морфология, пространственно-структурная организация и свойства кальцинированных образований биогенного происхождения // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* 2010. Т.8, вып. 4. — С.891-901.
32. Карбовский В.Л., Сорока А.П., Шпак А.П., Касияненко В.Х., Курган Н.А. Квантовомеханические расчеты электронного строения и атомной архитектуры апатитов кальция и кадмия // *Доповіді НАН України.* — 2010. № 7. — С. 82—86.

33. Карбовский В.Л., Смоляк С.С., Загородний Ю.А., Шпак А.П. Дизайн атомной структуры и электронного строения тройных тетраэдрических структур на основе апатита кальция // Доклады НАН Украины. — 2010. №4. — С. 73 — 81