

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

RITA PLAIPAITĖ-NALIVAIKO

NANOSTRUKTŪRIZUOTŲ KOMPOZICINIŲ MEDŽIAGŲ FORMAVIMAS  
IR MODIFIKAVIMAS ELEKTRONŲ IR FOTONŲ SPINDULIUOTE

Daktaro disertacijos santrauka  
Fiziniai mokslai, fizika (02P)

2015, Kaunas

Disertacija rengta 2010 – 2015 metais Kauno technologijos universiteto Matematikos ir gamtos mokslų fakulteto Fizikos katedroje. Darbą iš dalies rėmė Lietuvos mokslo taryba.

**Mokslinė vadovė:**

Prof. dr. Diana ADLIENĖ

(Kauno technologijos universitetas, Fiziniai mokslai, Fizika – 02P)

**Fizikos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:**

Prof. habil dr. Arvidas GALDIKAS, (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P) – *pirmininkas*;

Dr. Darius GERMANAS, (Fizinių ir technologijos mokslų centro Fizikos institutas, fiziniai mokslai, fizika – 02P);

Prof. dr. Liutauras MARCINAUSKAS, (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P);

Dr. Šarūnas MEŠKINIS, (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P);

Doc. dr. Saulius MICKEVIČIUS, (Vytauto Didžiojo universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

**Kalbos redaktorė:**

Aurelija Gražina Rukšaitė

Leidykla „Technologija“

## **ĮVADAS**

Vystantis ir tobulėjant nanotechnologijoms, didėja medžiagų su išskirtiniu savybių deriniu poreikis. Nanostruktūrizuotos medžiagos, taip pat ir polimeriniai nanokompozitai pasižymi unikaliomis fizikinėmis, cheminėmis savybėmis, juos lengva formuoti, apdoroti ir modifikuoti. Dabartiniu metu atliekama daug tyrimų siekiant gauti nanostruktūrizuotas medžiagas. Jas galima sukurti naudojant įvairius cheminius elementus, junginius ir metodus, pvz., įterpiančios nanodaleles į polimerus ar modifikuojant įvairios rūšies apšvita. Galimybė modifikuoti nanostruktūrizuotas medžiagas fotonais ir elektronais kelia didelį susidomėjimą. Tokiu būdu suformuotos ar modifikuotos nanostruktūrizuotos medžiagos įgauna naujų savybių, taip galima suformuoti gamtoje dar neegzistuojančias medžiagas, kurioms būdingos išskirtinės fizikinės, cheminės, paviršiaus, optinės, mechaninės ir antibakterinės savybės, ir jas pritaikyti biomedicinoje, optikoje, cheminiuose tyrimuose bei kitose šakose.

Formuojant ir modifikuojant nanostruktūrizuotas kompozicines medžiagas, svarbų vaidmenį vaidina fizikiniai mechanizmai, kurie yra būdingi energingiems elektronams ir fotonams sąveikaujant su medžiaga, ir priklauso nuo technologinių parametru, formuojamos medžiagos sudėties, struktūros, fizikinių ir cheminių parametru, kuriuos galima keisti siekiant suformuoti struktūras su pageidaujamos savybėmis. Siekiant išsiaiškinti skirtingus fizikinius ir cheminius procesus, vykstančius polimero tipo nanokompozituose veikiant juos elektronų ar fotonų srautais, buvo formuojami skirtingos sandaros ir struktūros kompozitai: polimero tipo anglies dangos su grafito intarpais, sidabro/polimero nanokompozitai ir polimeriniai kompozitai su volframo ir kobalto lydinii nanodalelėmis.

Šios medžiagos gali būti pritaikomos biomedicinoje, optikoje, cheminiuose tyrimuose ir kitose šakose.

### **Darbo tikslas**

Išanalizuoti skirtingos struktūros ir sandaros nanostruktūrizuotų kompozicinių medžiagų formavimo ir modifikavimo elektronų ir fotonų srautais mechanizmus bei ištirti spinduliuotės poveikį suformuotų kompozicinių medžiagų optinėms ir mechaninėms savybėms.

### **Darbo uždaviniai**

1. Ištirti nanostruktūrų formavimosi mechanizmus modifikuojant polimero tipo amorfinės hidrogenizuotas anglies dangas didelės energijos fotonais ir

- elektronais. Įvertinti modifikuotų dangų struktūrinius pokyčius ir ištirti jų optines bei mechanines savybes;
2. Ištirti Ag nanostruktūrų formavimo procesus skirtingose polimerinėse matricose ir, taikant dvipakopį sintezės metodą – fotocheminę sintezę (UV spinduliuotės poveikis) ir radiolizę (energingų fotonų spinduliuotės poveikis), suformuoti Ag/polimero kompozitus bei ištirti jų optines ir mechanines savybes;
  3. Išanalizuoti W-Co nanodalelių elektrocheminio formavimo procesą, pasiūlyti ir pritaikyti sonoelektrocheminį metodą metalo lydinių nanodalelėms formuoti.

### **Ginamieji teiginiai**

1. Modifikuojant polimero tipo a-C:H dangas didelės energijos fotonais ir elektronais, vyksta vandenilio išsiskyrimas iš dangos, nulemiantis atominių ryšių persitvarkymą dangose, priklausomai nuo technologinių dangų sintezės parametrų. Apšvitintose dangose formuojamos polimerinės struktūros su  $sp^2$  hibridizacijos grafito nanokristalų klasterių tarpais;
2. Taikant dvipakopį Ag nanodalelių sintezės metodą (fotocheminę sintezę, naudojant UV spinduliuotę ir radiolizę, taikant apšvitą elektronais ir fotonais), pagal taikytos apšvitos parametrus suformuojamas stabilios struktūros Ag/PVP kompozitas su sidabro dalelėmis, įterptomis į polimero matricą;
3. Mažų dozių apšvita fotonais sukelia tiesioginį Ag nanodalelių formavimąsi PMMA matricoje, tačiau nanodalelės pasižymi ryškiai išreikšta telkimosi į didesnius darinius tendencija;
4. Pasiūlytas ir pritaikytas naujas W-Co nanodalelių sintezės būdas, kai, taikant elektrocheminį nusodinimo metodą, vandeninis elektrolitas yra veikiamas nuolatinio ultragarsu.

### **Mokslinis naujumas ir praktinė vertė**

- Ištirtas polimero tipo a-C:H dangų modifikavimas naudojant didelės energijos fotonus ir elektronus. Aptartas apšvitos sukeltas trimačio tinklo su įterptais grafito klasteriais formavimasis. Nustatyta, kad apšvitintų dangų savybės priklauso nuo technologinių parametrų ir nusodinimo sąlygų. Keičiant fotonų ir elektronų srautų parametrus ir apšvitos dozes, galima suformuoti anglies dangas, kurias galima naudoti kaip dielektrines optines ar apsaugines dangas.
- Nustatyta, kad, naudojant dvipakopės sintezės (fotocheminė sintezė ir radiolizė) metodą, didelės energijos fotonų ir elektronų apšvita skatina naujų

Ag nanodalelių formavimąsi, augimą ir jų įsiterpimą į polimerinę matricą, taip keičiamos Ag nanokompozitų fizikinės, o ypač optinės savybės.

- Išanalizuota Ag polimerinio nanokompozito formavimo galimybė atsiranda sidabro druską tiesiogiai sumaišius su polimeriniu tirpalu ir paveikus mažų dozių fotonų apšvita. Nustatyta, kad, švitinant bandinius mažos dozės galios rentgeno fotonais, skatinamas Ag dalelių augimas ir kompozito formavimasis, tačiau, ilginant apšvitos trukmę, pastebima dalelių sulipimas į didesnius darinius, kas nulemia netvarkių struktūrų formavimąsi.
- Pasiūlytas naujas W-Co lydinių nanodalelių elektrocheminis sintezės, veikiant nuolatinio ultragarsu, metodas. W-Co nanodalelės, pasižyminčios geromis rentgenoabsorbcinėmis savybėmis, įterptos į polimerus suformuoja polimerinius nanokompozitus, kurie gali būti naudojami apsauginiams įrenginiams nuo jonizuojamosios spinduliuotės gaminti.

Dalis rezultatų buvo gauti ir įdiegti 2012–2014 m. vykdant Lietuvos mokslo tarybos finansuotą projektą MIP-091/2012: „Optiškai skaidrių polimerinių nanokompozitų ekranai radiacinei apsaugai“. (Projekto bendradarbiai: D. Adlienė, I. Prosyčevas, V. Jankauskaitė, E. Griškonis, P. Narmontas, T. Kleveckas, S. Zacharovas, R. Šeperys, R. Plaipaitė-Nalivaiko, N. Vaičiūnaitė, K. Jakštas.)

## **Tyrimų objektas ir metodika**

Darbo tikslams ir uždaviniams įgyvendinti buvo atlikti teoriniai ir eksperimentiniai tyrimai.

Polimero tipo a-C:H dangos, suformuotos plazma aktyvuoto cheminio nusodinimo (PECVD) metodu, keičiant jonų pluoštelio energiją ir padėklo temperatūrą, buvo apšvitintos didelės energijos fotonais ir elektronais. Kaip fotonų šaltinis buvo naudojamas teleterapijos įrenginys ROKUS-M su įmontuotu <sup>60</sup>Co šaltiniu (1,25 MeV), o elektronų – linijiniai greitintuvai Clinac DMX (12 MeV) ir Clinac2100C (6 MeV). Išanalizuoti anglies nanostruktūrų formavimosi radiocheminiai mechanizmai, pasireiškiantys veikiant dangas didelės energijos fotonais ir elektronais. Modifikuotų dangų struktūriniai pokyčiai buvo vertinami taikant Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių (FTIR, Nicolet 5700) ir Ramano sklaidos (RS, Ivon Jobin su Nd:YAG lazeriu ( $\lambda = 532,3$  nm)) spektroskopiją; optinės anglies dangų savybės buvo charakterizuotos UV-VIS spektrometru (USB4000-UV-VIS) ir lazeriniu elipsometru Gaertner 117 (su He-Ne lazeriu:  $\lambda = 632,8$  nm); dangų paviršius ir morfologija iširta atominių jėgų mikroskopu (AJM, NT-206).

Ag dariniai buvo susintetinti fotokatalitiniu metodu, o, juos toliau apšvitinus fotonais ir elektronais, suformuoti Ag/polimero kompozitai. Nanokompozitų

morfologija ir cheminė sudėtis išanalizuoti optiniu mikroskopu (OM, Optika B-600 MET), skenuojamuoju elektroniniu mikroskopu (SEM, JSM-5610 LV) su įmontuotu rentgeno spindulių dispersiniu spektroskopu (EDX, JED-2201) ir atominių jėgų mikroskopu (AJM, NT-206). Nanokompozitų struktūriniai ryšiai ir optinės savybės buvo įvertintos atitinkamai FTIR (Bruker Vertex 70) spektroskopijos ir UV-VIS (AvaSpec-2048) spektrometrijos metodais.

Volframo ir kobalto lydinio nanodalelės (W-Co NDs) buvo suformuotos sonoelektrocheminiu metodu nepertraukiamai veikiant nuolatiniam ultragarsui. Paviršiaus morfologija ir cheminė sudėtis buvo tiriama skenuojamuoju elektroniniu mikroskopu (SEM, FEI Quanta 200 FEG) su įmontuotu rentgeno spindulių dispersiniu spektroskopu (EDX, Bruker XFlash<sup>®</sup> 4030). Dalis charakteringų duomenų gauta išanalizavus vaizdus, gautus peršviečiamosios mikroskopijos metodu (TEM, JEOL JEM 1210). Susintetintų dalelių dydis buvo įvertintas fotonų koreliacijos spektroskopijos metodu (PCS, Delsa).

### **Autorės indėlis**

Eksperimentiniai tyrimai buvo atlikti Kauno technologijos universitete: Matematikos ir gamtos mokslų fakulteto Fizikos katedroje, Cheminės technologijos fakultete, Medžiagų mokslo institute, Lietuvos energetikos institute. Baltarusijos valstybinio technologijos universiteto fizikinių ir cheminių metodų tyrimų centre (Minskas, Baltarusija) buvo sudaryta galimybė atlikti bandinių paviršiaus morfologijos ir cheminės sudėties analizę naudojant TEM ir SEM. Eksperimentinių bandinių apšvita atlikta Lietuvos sveikatos mokslų universitete.

Disertacijos autorė atliko susintetintų anglies dangų apšvitą didelės energijos fotonais ir elektronais, taip pat atliko didžiąją dalį eksperimentinių tyrimų charakterizuojant dangas prieš apšvitą ir po apšvitos, išanalizavo nanostruktūrų formavimosi mechanizmus, vykstančius dėl apšvitos, ir aprašė juos. Autorė bendradarbiavo su tyrėjų komanda formuojant eksperimentinius bandinius iš Ag druskų vandeninių tirpalų, asmeniškai atliko jų tolesnę apšvitą didelės energijos fotonais, siekdama suformuoti Ag/polimero nanokompozitus, ir ištyrė dėl apšvitos atsiradusius pokyčius kompozitų struktūroje. Autorė taip pat dirbo drauge su chemikų komanda elektrocheminiu nusodinimo būdu sintetinant ir charakterizuojant W-Co lydinio nanodaleles esant nuolatiniui ultragarso poveikiui ir išanalizavo dalelių formavimosi mechanizmus.

### **Disertacijos aprobavimas**

Pagrindiniai darbo rezultatai buvo pristatyti 11 tarptautinių ir 1 nacionalinėje konferencijoje. Darbo rezultatai paskelbti 13 mokslinių straipsnių: 3

straipsniuose, publikuotuose žurnaluose su citavimo indeksu, įtrauktuose į tarptautinę „Thomson Reuters Web of Knowledge“ duomenų bazę; 5 straipsniuose, publikuotuose tarptautinių duomenų bazių leidiniuose be citavimo indekso (Conference proceedings); 4 straipsniuose, publikuotuose tarptautinių konferencijų pranešimų medžiagoje, ir 1 straipsnyje, publikuotame Nacionalinės konferencijos pranešimų medžiagoje.

## **Disertacijos apimtis ir struktūra**

Disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai (literatūros apžvalga, aparatūra ir tyrimų metodai, rezultatai ir jų aptarimas), išvados, 166 šaltinių literatūros sąrašas ir autorės publikacijų sąrašas.

Disertacijos apimtis yra 143 puslapiai, 91 paveikslas ir 13 lentelių.

### **1. LITERATŪROS APŽVALGA**

Pastaruosiu metu didelis dėmesys skiriamas nanodalelėms, naujiems nanodalelių sintezės, modifikavimo metodams ir pritaikymo galimybėms. Įterpiant nanodaleles į polimerinę matricą, galima sukurti naujas nanostruktūrizuotas medžiagas – nanokompozitus. Nanokompozitai pasižymi unikaliomis cheminėmis, mechaninėmis, paviršinėmis, optinėmis, elektrinėmis ir magnetinėmis savybėmis (Pomogailo ir kt., 2005). Nanokompozitus galima sukurti sintetinant nanodaleles polimerinėje matricoje įvairiais būdais, pvz., *in-situ* arba *ex-situ* būdu. Jie plačiai naudojami daugelyje sričių – biotechnologijų, lazerinių technologijų, mikroelektronikos ir biomedicinos, kt. srityse. Metalopolimero nanokompozite metalinės nanodalelės turi tolygiai pasiskirstyti polimerinėje matricoje, tačiau tai padaryti sudėtinga dėl didelio nanodalelių paviršinės energijos aktyvumo ir aglomeracijos. Kuriant tokius nanokompozitus svarbu įvertinti polimerinės matricos ir nanodalelių savybes, taip pat vengti dalelių aglomeracijos. Svarbu kontroliuoti nanodalelių dydį, formą ir kiekį, nes ir nedideli pokyčiai stipriai paveikia nanokompozito elektrines ir optines savybes. Metalinių nanodalelių optinės savybės apibūdinamos paviršiaus plazmoniniu rezonansu (PPR), kuris tiesiogiai priklauso nuo nanodalelių formos, dydžio, sklaidos ir aglomeracijos.

Tyrinėjant nanostruktūrizuotas medžiagas ypatingas dėmesys skiriamas anglies dangoms. Tai elementas, egzistuojantis daugiau kaip 90 proc. visų žinomų medžiagų sudėtyje. Anglies dangose dažniausiai matomos kelių alotropijų struktūros, kurių sandara priklauso nuo dangos sintezės technologijos ir parametrų. Anglies dangų fizikinės savybės (mechaninės, optinės, elektrinės) priklauso nuo struktūros ypatumų, vandenilio kiekio ir vyraujančių ryšių. Dangų

formavimo metu dalinai keičiant vandenilio kiekį galima keisti dangų fizikines savybes.

Galimybė modifikuoti nanokompozitus ir anglies dangas kelia didelį susidomėjimą, nes tai puikus būdas pakeisti polimerinių nanokompozitų ir anglies dangų savybes, struktūrą ir gauti norimų parametrų medžiagas.

## **2. EKSPERIMENTINĖ ĮRANGA IR TYRIMŲ METODIKA**

### **2.1. Anglies dangos**

Polimero tipo a-C:H anglies dangos buvo suformuotos iš acetileno ( $C_2H_2$ ) ant kvarcinio stiklo padėklo, taikant plazma aktyvuotą cheminį dangų nusodinimo metodą (PECVD). Viena anglies dangų serija buvo formuojama keičiant priešįtampi nuo 80 V iki 480 V ir išlaikant nekintamą dujų srautą –  $5,6 \text{ cm}^3/\text{s}$ . Pirminė jonų srovė kito nuo 1,0 iki 1,4 mA. Visų bandinių dangų sintezės trukmė buvo ta pati – 420 s. Kita anglies dangų serija buvo suformuota keičiant padėklo temperatūrą nuo 298 K iki 673 K ir išlaikant nekintamą slėgį (33 Pa) viso nusodinimo proceso metu. Visų bandinių dangų sintezės trukmė buvo ta pati – 300 s.

Suformuotos pirmosios serijos anglies dangos buvo modifikuotos didelės energijos fotonais ir elektronais. Kaip fotonų šaltinis buvo naudojamas teleterapijos įrenginys ROKUS-M su  $^{60}\text{Co}$  šaltiniu (1,25 MeV).  $^{60}\text{Co}$  šaltinio aktyvumas eksperimento metu buvo  $4, 8 * 10^{13} \text{ Bq}$ , dozės galia –  $2,8 \text{ Gy}/\text{min.}$ , bendra apšvitos dozė – 2 Gy. Abiejų serijų anglies dangų apšvita elektronais atlikta medicininiuose linijiniuose greitintuvuose Clinac DMX (12 MeV) ir Clinac2100C (6 MeV). Dozės galia buvo  $2 \text{ Gy}/\text{min.}$  ir  $3 \text{ Gy}/\text{min.}$ , o visa sugertoji dozė atitinkamai 2 Gy ir 3 Gy. Struktūriniai dangų pokyčiai buvo įvertinti Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektrometru (FTIR, Nicolet 5700, banginio skaičiaus intervalas:  $650\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ ) ir Ramano sklaidos spektrometru (RS, Ivon Jobin su Nd:YAG lazeris:  $\lambda = 532,3 \text{ nm}$ ). Optinės anglies dangų savybės buvo charakterizuotos UV-VIS spektrometru (USB4000-UV-VIS, bangos ilgių intervalas: 200–850 nm bangos ilgio intervale) ir lazeriniu elipsometru Gaertner 117 (su He-Ne lazeriu:  $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ), dangų paviršius ir morfologija ištirta atominių jėgų mikroskopu (AJM, NT-206) su V tipo ULTRASHARP Si zonu ( $1,5 \text{ Nm}^{-1}$ ).

### **2.2. Ag/polimero nanokompozitai**

Kuriant naujas nanostruktūrizuotas medžiagas (kompozitus) buvo sintetinami Ag/PVP ir Ag/PMMA kompozitai.



*Ag/PMMA nanokompozitai.* Plonasluoksniai polimeriniai nanokompozitai buvo suformuoti ištirpinus 0,001 M  $\text{AgClO}_4$  ir 50 ml PMMA chloroforme. Sluoksniai (storis apie 1 nm) buvo tolygiai užnešami ant poliruoto optinio stiklo paviršiaus centrifuguojant (centrifuga DYNAPERT PRECIMA 1800 aps./min., trukmė 30 min.) ir išdžiovinti eksikatoriuje (oro drėgmė apie 30 proc.). Palyginimo tikslu buvo suformuoti plonasluoksniai PMMA bandiniai.

Ag nanodalelių sintezė buvo vykdoma dviem pakopomis: dalelių sintezės sužadinimas fotokatalitiniu metodu ir kompozitų formavimas taikant tolimesnę bandinių apšvitą mažų energijų rentgeno fotonais. Bandiniai buvo apšvitinti naudojant UV šviesos šaltinį (Hibridas Exposure Unit MA4, galia 1200 W, bangos ilgis 300–400 nm). UV poveikio trukmė – 5 min. Antrame etape bandiniai buvo švitinami rentgeno spindulių difraktometre DRON-3 ( $\lambda$  (Cu K $\alpha$ ) = 0,15405 nm, fotonų energija – 35 keV, dozės galia – 3,5 mGy/min.).

*Ag/PVP nanokompozitai.* Koloidinis Ag/PVP tirpalas gautas ištirpinus ir sumaišius 1 g polivinilpirolidono (PVP) ir 170 mg sidabro nitrato ( $\text{AgNO}_3$ ) atitinkamai 4 ml ir 1 ml vandens. Į koloidinį tirpalą buvo pridėta 100  $\mu\text{m}$  20 % natrio dodecilsulfato (SDS). Ag/PVP sluoksniai (~ 0,5  $\mu\text{m}$ ) centrifugavimo būdu (DYNAPERT PRECIMA centrifuga, 1800 aps./min., centrifugavimo trukmė – 60 min.) buvo suformuoti ant nuvalytų silicio padėklų ir išdžiovinti eksikatoriuje.

Eksperimentinės dangos buvo apšvitintos UV spinduliuote. Šiam tikslui buvo naudojamas UV šviesos šaltinis (Hibridas Exposure Unit MA4, galia 1200 W, bangos ilgis 300–400 nm). UV poveikio laikas – 5 min. Antrame etape eksperimentiniai bandiniai buvo apšvitinti gama fotonais teleterapijos įrenginyje „ROKUS-M“ su  $^{60}\text{Co}$  šaltiniu (energija – 1,25 MeV, šaltinio aktyvumas –  $6,52 \cdot 10^{13}$  Bq, dozės galia – 6,5 mGy/s, apšvitos dozė kito intervalu nuo 2 iki 50 Gy).

Suformuotų sluoksnių optinės savybės buvo tiriamos UV-VIS spektrometru (Avantes UV/VIS/NIR Avaspec – 2048, bangų ilgių intervalas – 190–1100 nm) Eksperimentinių sluoksnių struktūra buvo tirama naudojant Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektrometrą (Bruker Vertex 70, skiriamoji geba – 0,5  $\text{cm}^{-1}$ ). Bandinių paviršiaus morfologija ir jų cheminė sudėtis buvo tiriama skenuojamuoju elektroniniu mikroskopu (JSM-5610 LV) su įmontuotu rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometru (EDX JED-2201), taip pat naudojant optinį mikroskopą Optika B-600 MET. Nanokompozitų paviršiaus morfologija ir lokalios sukibimo jėgos tyrimai atlikti atominiu jėgų mikroskopu (AJM, NT-206), naudojant V tipo Si NSC11/15 zondą (3 N/m, 21 kHz).

### 2.2.1. Metalo lydinių/polimerų nanokompozitai

W-Co nanodalelės buvo elektrochemiškai susintetintos vandeniniame elektrolite, kurio sudėtis 0,05 M kobalto sulfato ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich 99,0 %), 0,2 M natrio volframoto ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich 99,0 %), 0,25 M trinatrio citrate dehidrato ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Lachema 99,0 %). Dalelėms stabilizuoti papildomai buvo pridėta natrio dodecilsulfato ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ , Merck 99,0 %).

Kaip katodas buvo naudojamas titano lydinio Ti90-Al6-V4 plokščias elektrodas, kurio matmenys  $0,5 \times 3,0 \times 100$  mm. O netirpūs anodai buvo dvi kvadrato formos  $10 \times 10$  mm dydžio ir 0,5 mm storio platinos (Pt) plokštelės, simetriškai išdėstytos abipus katodo. Kaip lyginamasis elektrodas naudotas sotusis Ag/AgCl elektrodas. Elektrocheminis nusodinimas buvo vykdomas veikiant elektrolitą nuolatinio ultragarsu. Siekiant pristabdyti suformuotų W-Co lydinio nanodalelių aglomeraciją, jos iš vandeninio elektrolito buvo perkeltos į vandenyje netirpų, bet lakų organinį tirpiklį trichlormetaną (chloroformą)  $\text{CHCl}_3$ .

Nanodalelių dydžiui nustatyti buvo taikytas fotonų koreliacijos spektroskopijos metodas (Delsa™ Nano C analizatorius). Susintetintų W-Co nanodalelių forma ir cheminė sudėtis buvo analizuojama atliekant skenuojamosios elektroninės mikroskopijos (SEM, FEI Quanta 200 FEG), rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopijos (EDS, Bruker XFlash® 4030) ir peršviečiamosios elektroninės mikroskopijos (TEM, JEOL JEM 1210) tyrimus.

## 3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Eksperimentiniai rezultatai išdėstyti trijuose poskyriuose: pirmajame analizuojamos polimero tipo a-C:H anglies dangos ir jų modifikavimas didelės energijos fotonais ir elektronais, aptariama polimero tipo erdvinių anglies struktūrų su grafito klasteriais formavimosi galimybė, modifikuotų dangų mechaninės ir optinės savybės siejamos su struktūriniais pokyčiais; antrajame – analizuojami Ag/polimero nanokompozitų radiocheminio formavimo mechanizmai ir spinduliuotės parametru įtaka suformuotų kompozitų savybėms; trečiajame – pristatomas naujas W-Co nanodalelių elektrosintezės metodas veikiant elektrolitą nuolatinio ultragarsu.

### 3.1. Anglies dangos

Polimero tipo a-C:H anglies dangos buvo sintetinės keičiant technologinius parametrus ir modifikuojant gautas dangas didelės energijos fotonais ir elektronais. Darbo metu buvo tiriamos dviejų rūšių polimerinės

anglies dangos: 1) suformuotos esant skirtingoms jonų pluoštelio energijoms, ir 2) suformuotos esant skirtingoms temperatūroms.

### 3.1.1. Anglies dangos suformuotos esant skirtingoms jonų pluoštelio energijoms

Anglies dangos buvo formuojamos iš gryno (99 %) acetileno ( $C_2H_2$ ) ant kvarcinio stiklo padėklų dviejų kamerų plazmotroninėje sistemoje (13,56 MHz) taikant plazma aktyvuoto cheminio nusodinimo metodą (PECVD), keičiant priešįtampį nuo 80 iki 480 V. Visų dangų formavimo trukmė buvo vienoda – 420 s. 1 lentelėje pateikti technologiniai dangų formavimo parametrai.

**1 lentelė.** Technologiniai anglies dangų parametrai

Parametrai	RP3	RP4	RP5	RP6	RP7	RP8	RP9
Priešįtampis, V	80	100	120	200	300	400	480
Pirminė jonų srovė, mA	1,16	1,04	1,03	1,01	1,08	1,16	1,36
Pirminis kameros slėgis, Pa	22,22	26,56	26,56	26,56	24,24	23,19	24,24
Kameros slėgis su form. dujomis, Pa	29,23	29,23	29,23	29,23	45,44	45,44	45,44
Padėklo kaitinimo trukmė, s	120	120	120	120	180	180	180

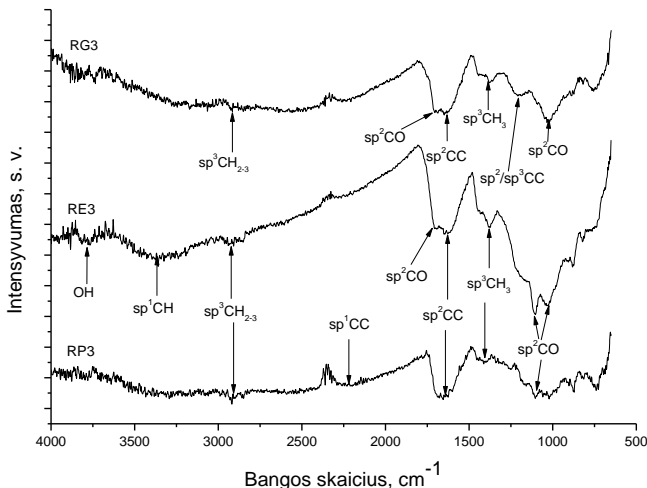
Pradiniams bandiniams buvo priskirtas (RP) indeksas, bandiniams, apšvitintiems didelės energijos (12 MeV) elektronais – (RE), ir bandiniams, apšvitintiems gama fotonais ( $^{60}Co$  šaltinis, 1,25 MeV), – (RG) indeksas. Pirminis dangų charakterizavimas buvo atliekamas lazerinės elipsometrijos metodu (2 lentelė).

**2 lentelė.** Suformuotų anglies dangų charakteristikos

Parametrai	Eksperimentinės dangos						
	RP3	RP4	RP5	RP6	RP7	RP8	RP9
Priešįtampis, V	80	100	120	200	300	400	480
Lūžio rodiklis	1,613	1,577	1,631	1,741	1,730	1,714	1,770
Ekstinkcijos koef.	0,005	0,007	0,006	0,001	0,002	0,007	0,009
Dangos storis, nm	755	1063	836	1320	986	945	810

Spinduliuotės sukelti struktūriniai pokyčiai dangose buvo analizuojami naudojant FTIR ir Ramano spektroskopiją, o optinės savybės – optinė spektrometrija, naudojant UV-VIS spektrometrą Ocean Optics USB 400.

Vieno iš eksperimentinių bandinių RP3 FTIR atspindžio spektrai prieš apšvitą ir po apšvitos didelės energijos elektronais ir fotonais pavaizduoti 1 paveiksle.

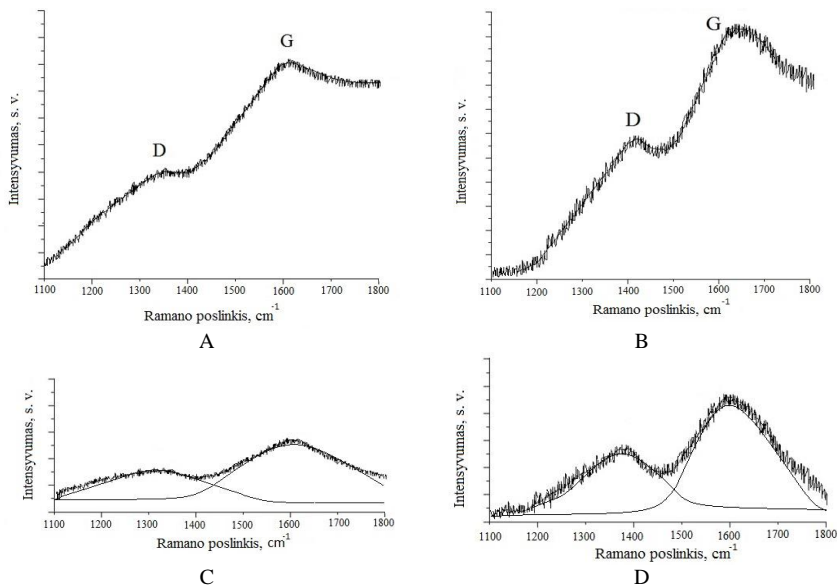


**1 pav.** FTIR atspindžio santykinio intensyvumo spektrų palyginimas viename iš bandinių: čia RP3 – pradinis bandinys, RG3 – fotonais apšvitintas bandinys ir RE3 – elektronais apšvitintas bandinys

Nustatyta, kad, paveikus pradines dangas spinduliuote, padidėja smailių intensyvumas FTIR spektruose, kuris ryškesnis, kai dangos paveiktos elektronais. Analizuojant FTIR spektrą matomos  $sp^3$  CH<sub>2,3</sub> (metileno) grupių smailės ties 2900 cm<sup>-1</sup>, nusakančios simetrinius ir asimetrinius svyravimus, būdingus polimero tipo hidrogenizuotoms amorfinėms anglies dangoms. Analizuojant modifikuotų dangų pokyčius, daroma prielaida, kad pagrindinį vaidmenį vaidina vandenilio kiekio pokyčiai dangoje: polimero tipo a-C:H dangose vandenilis yra sujungtas su  $sp^3$  hibridizacijos anglies atomais ir sudaro įvairius metileno  $sp^3$  C–H<sub>2,3</sub> junginius. Paveikus dalelių srautu, susidaro radiaciniai defektai, taip pat nutraukiami cheminiai ryšiai tarp anglies ir vandenilio atomų, kas sudaro sąlygas  $sp^2$  C=O ir O–H ryšiams formuotis. Reikia pabrėžti, kad didžioji išlaisvinto vandenilio atomų dalis jungiasi į molekules ir skverbiasi iš dangos. Intensyvios smailės ties 1723 cm<sup>-1</sup> ir 1107 cm<sup>-1</sup> (RE3) nusako  $sp^2$  C=O valentinius svyravimus. Plati ir neintensyvi smailė, matoma ties 3300 cm<sup>-1</sup> – 3700 cm<sup>-1</sup> intervalu, atitinka  $sp^1$  O–H svyravimą, tačiau jos susidarymą gali nulemti ir etinilo (C<sub>2</sub>H) radikalo C≡C–H  $sp^1$  tipo svyravimai (Robertson, 2002). Dalis  $sp^3$  CH<sub>3</sub>, esanti ties 1390 cm<sup>-1</sup>, intensyvěja priklausomai nuo apšvitos rūšies. Ryški smailė ties 1642 cm<sup>-1</sup> apibūdinama  $sp^2$  C=C vibracine moda, ji yra charakteringa anglies dangoms, kurių sudėtyje yra aromatinių žiedų

ir olefininių grandinių. Tokie ryšiai yra būdingi tinklinėms struktūroms, kokiomis pasižymi polimerinės struktūros. Išryškėjusi smailė ties  $1232\text{ cm}^{-1}$  (RG3, po gama apšvitos) rodo didėjančią mišrių  $sp^2/sp^3$  C–C ryšių įtaką ir galimą dangos transformaciją iš polimerinės į polimerinę su  $sp^2$  hibridizacijos anglies klasteriais (Rodil ir kt., 2001). Mišriame  $sp^2/sp^3$  tinkle pasireiškia dviejų rūšių defektai: izoliuoti laisvi  $sp^3$  ryšiai ir maži  $sp^2$  klasteriai, kuriuose  $\pi$  ryšiai yra deformuoti.

Dangų struktūros pokyčius patvirtina ir Ramano spektrai. Analizuojant spektrus nustatyta, kad tiek pradinėse, tiek elektronais modifikuotose dangose pastebimos charakteringos D ir G smailės, kurių padėtis, plotis ir intensyvumas kinta priklausomai nuo technologinių dangos formavimo parametrų (kintamas parametras – priešįtampis). Kaip pavyzdys 2 pav. pateikiamas RP3 bandinio prieš apšvitą ir po apšvitos elektronais Ramano spektrai, o pagrindinės visų analizuotų bandinių spektrinės charakteristikos – atitinkamai 3 lentelėje ir 4 lentelėje.



**2 pav.** Eksperimentinių bandinių Ramano spektrai: A, C – prieš apšvitą (RP3), B, D – po apšvitos elektronais (RE3)

### 3 lentelė. Pradinių bandinių RS charakteristikos

ID Nr	Prieštampis, V	Pradinių bandinių RS charakteristikos				
		D, cm <sup>-1</sup>	FWHM <sub>D</sub> , cm <sup>-1</sup>	G, cm <sup>-1</sup>	FWHM <sub>G</sub> , cm <sup>-1</sup>	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
RP3	80	1319	160	1581	100	1,09
RP4	100	1309	180	1562	140	1,13
RP5	120	1328	180	1549	130	1,15
RP6	200	1318	150	1545	110	1,18
RP7	300	1323	150	1545	110	1,18
RP8	400	1369	150	1526	100	1,19
RP9	480	1352	140	1548	90	1,19

Analizuojant Ramano spektrus nustatyta, kad pradinių dangų *D* smailė atitinkantis banginis skaičius kito nuo 1309 cm<sup>-1</sup> iki 1369 cm<sup>-1</sup>, o *G* smailė – atitinkamai nuo 1526 cm<sup>-1</sup> iki 1581 cm<sup>-1</sup>. Didėjant prieštampiui, pusplotis (*FWHM*) taip pat kito. *G* smailės pusplotis *FWHM<sub>G</sub>* kito 90 cm<sup>-1</sup> – 140 cm<sup>-1</sup> intervalu, atitinkamai ir *D* smailės pusplotis *FWHM<sub>D</sub>* kito nuo 140 cm<sup>-1</sup> iki 180 cm<sup>-1</sup>. Kaip parodyta Das ir kt. (2011) ir Novikov ir kt. (1997) darbuose, danga yra polimerinė, jos sudėtyje yra sąlyginai didelis vandenilio, sujungto *sp*<sup>3</sup> ryšiu, kiekis. Didėjant prieštampiui, *D* ir *G* smailių pusplotis mažėjo. Siaurėjant *G* smailės pusplotiui, padidėja *sp*<sup>2</sup> ryšių skaičius dangose dėl vykstančios struktūrinių ryšių reorganizacijos. Atitinkamai padidėja ir *I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>* santykis nuo 1,09 iki 1,19, kuris savo ruožtu irgi parodo didėjančią *sp*<sup>2</sup> ryšių atsiradimą dangose. Atitinkamai panašius rezultatus savo darbuose gavo Casiraghi ir kt. (2007) ir Tai ir kt., (2006).

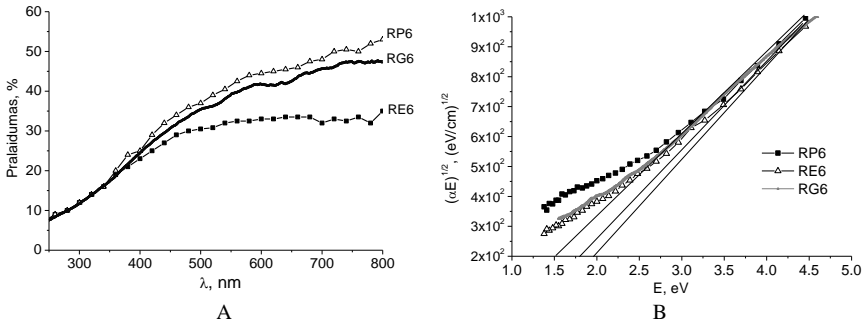
### 4 lentelė. Elektronais apšvitintų bandinių RS charakteristikos

ID Nr	Prieštampis, V	Elektronais apšvitintų bandinių RS charakteristikos				
		D, cm <sup>-1</sup>	FWHM <sub>D</sub> , cm <sup>-1</sup>	G, cm <sup>-1</sup>	FWHM <sub>G</sub> , cm <sup>-1</sup>	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
RE3	80	1396	120	1617	70	1,46
RE4	100	1380	130	1578	100	1,43
RE6	200	1384	100	1558	60	1,38
RE8	400	1396	120	1578	90	1,34

Ištyrus apšvitintų bandinių spektrus nustatyta, kad *D* ir *G* smailės pasislinko didesnio banginio skaičiaus link ir tapo intensyvesnės, tačiau sumažėjo jų pusplotis. Šie pokyčiai vyksta dėl vandenilio desorbcijos ir dalies *sp*<sup>3</sup> ryšių persitvarkymo į *sp*<sup>2</sup> ryšius ir yra siejami su nanoklasterių formavimusi tinklinėje (polimerinėje) struktūroje. Toks persitvarkymas aptiriamas ir kitų autorių darbuose (Casari ir kt., 2008; Oliveira ir kt., 2012). Tai patvirtina ir padidėjęs *I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>* santykis, palyginti su pradinių bandinių *I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>* santykiu. Pasak Marcinausko ir kt. (2011), *G* smailių susiaurėjimas rodo, kad *sp*<sup>2</sup> C=C ryšio kampas ir ilgis artėja grafitui būdingo *sp*<sup>2</sup> ryšio link, taip pat parodo nanokristalinio grafito

klasterių formavimasi anglies dangų matricoje, taip sudarant anglies struktūras, artimas polimeriniam kompozitui.

Analizuojant gautus optinio skaidrio spektrus UV-VIS intervale (3 A pav.) matyti, kad elektronais ir fotonais apšvitintų bandinių optinis skaidris matomos šviesos ruože sumažėja.



**3 pav.** A – optinio skaidrio spektrai bandinių, suformuotų esant 200 V priešįtampiiui: RP6 – pradinis bandinys, RG6 – apšvitintas gama fotonais, RE6 – apšvitintas elektronais; B – optinės draustinės juostos nustatymas

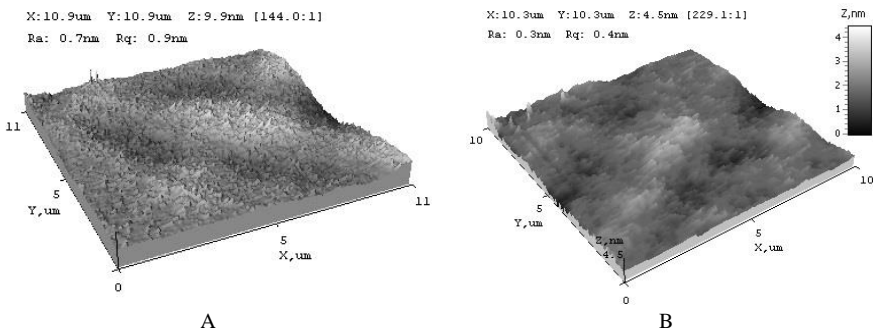
UV-VIS spektro intensyvumo mažėjimą lemia vandenilio kiekio dangose mažėjimas, dėl ko vyksta cheminių ryšių persitvarkymas ir formuojasi naujos polimerinės grandinės. Remiantis atliktais skaičiavimais ir  $\tau$  aproksimacijos metodu (Santra ir kt., 2010), nustatyta, kad anglies dangų lūžio rodiklis didėja, o optinė draustinė juosta siaurėja didinant padėklo priešįtampį (5 lentelė). Tokios tendencijos buvo pastebimos ir kitų autorių darbuose, pvz., Saito ir kt., 2000; Santra ir kt., 2011. Kita vertus, po apšvitos didelės energijos elektronais ir fotonais dangų draustinės juostos plotis šiek tiek padidėja (3 B pav.).

**5 lentelė.** Eksperimentinių dangų optinės draustinės juostos plotis

	RP3	RG3	RE3	RP4	RG4	RE4	RP5	RP6	RG6	RE6	RP7	RP8	RG8	RE8	RP9
Priešįtampis, V	80		100			120		200		300		400		480	
E, eV	2,28	2,95	3,02	1,61	1,75	1,81	1,97	1,51	1,79	1,95	1,91	1,56	1,75	1,94	1,58

Analizuojant AJM vaizdus nustatyta, kad dangos, suformuotos esant mažam priešįtampiiui (4 A pav.), yra amorfinės, tai patvirtina ir eksperimentiškai nustatytos lūžio rodiklio reikšmės. Apšvitinus elektronais, tokių dangų struktūra beveik nepakinta, tik sumažėja paviršiaus šiurkštumas (4 B pav.). Padidinus priešįtampį iki 200 V, suformuotose dangose pastebimi pavieniai grafito nanoklasteriai. Dangų apšvita, siejama su jonizacijos energija, skatina grafito klasterių augimą polimerinėje anglies matricoje. Formuojasi dangos, savo

struktūra artimos polimerinio kompozito struktūrai. Dėl apšvitos dangų paviršius tampa glotnesnis. Dar labiau padidinus prieštampį – atitinkamai iki 400 V, dangos grafitiškeja.



**4 pav.** Trimačiai AJM vaizdai dangų, suformuotų esant 100 V prieštampiui: A – pradinio RP4 bandinio ir B – apšvitinto elektronais RE4 bandinio

Atsižvelgiant į tai, kad dėl apšvitos didelių energijų elektronais ir fotonais vyksta vandenilio desorbcija iš dangos, dalis  $sp^3$  C–H ryšių pasikeičia (tampa)  $sp^2$  C=C ryšiais (Mahalik ir kt., 2011), todėl prognozuojamas dangos kietumo padidėjimas. Remiantis gautais rezultatais yra patvirtinama prielaida, kad dėl vidinės anglies dangų restruktūrizacijos veikiant spinduliuotei formuojasi grafito klasteriai polimerinėje matricoje.

### 3.1.2. Anglies dangos, suformuotos esant skirtingoms temperatūroms

Anglies dangos buvo suformuotos plazma aktyvuoto cheminio nusodinimo metodu (PECVD) dviejų kamerų plazmotroninėje sistemoje (13,56 MHz) iš acetileno ( $C_2H_2$ ) dujų. Dangos užneštos ant prieš nusodinimą nuvalytų  $n$  tipo silicio padėklų. Dangos buvo suformuotos esant skirtingoms padėklo temperatūroms (298 K – 673 K), išlaikant nekintamą slėgį (33 Pa) nusodinimo proceso metu. Visų bandinių dangų formavimo trukmė buvo vienoda – 300 s.

Pradinėms dangoms buvo priskirtas TA indeksas, o dangoms, apšvitintoms didelės energijos elektronais (6 MeV), – TE. Pirminis suformuotų dangų charakterizavimas buvo atliktas naudojant lazerinės elipsometrijos metodą. Suformuotų dangų charakteristikos pateiktos 6 lentelėje.



**6 lentelė.** Anglies dangu, suformuotų esant skirtingoms padėklo temperatūroms, charakteristikos

ID Nr	Formavimo dujos	Priešįtampis, V	Padėklo temperatūra, K	Lūžio rodiklis	Ekstinkcijos koeficientas	Dangos storis, nm
TA4	Acetilenas C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	200	298	1,73	0,001	274
TA5			405	1,69	0,008	268
TA3			481	1,66	0,012	251
TA6			575	1,65	0,009	221
TA7			673	1,62	0,018	130

Šiame tyrime kaip pagrindinis technologinis dangu nusodinimo kintamasis parametras buvo pasirinkta padėklo temperatūra, kuriai didėjant, mažėja  $sp^2$  ir didėja  $sp^3$  ryšių skaičius dangoje. Remiantis pirmine dangu analize buvo nustatyta, kad suformuotos dangos yra amorfinės hidrogenizuotos anglies dangos (a-C:H), kurioms būdingas didelis vandenilio kiekis, dangoje susijęs  $sp^3$  ryšiais. Siekiant įvertinti a-C:H dangu modifikacijos galimybes, formuojant tinklines anglies struktūras, dangos buvo švitinamos elektronų srautu linijiniame greitintuve Clinac2100C, VARIAN (6 MeV, dozės galia 3 Gy/min.). Dangu struktūra ir cheminiai ryšiai buvo tiriami naudojant Ramano spektrometrijos metodą, o paviršiaus morfologija – naudojant atominės jėgos mikroskopą (AJM).

Ištiesinti naujai suformuotų anglies dangu Ramano spektrai pavaizduoti 5 A ir 5 C pav., o pagrindinės charakteristikos – 7 lentelėje. Analogiškai elektronais apšvitintų bandinių Ramano spektrai pateikti 5 B ir 5 D paveiksluose, o pagrindinės spektrinės charakteristikos – 8 lentelėje.

**7 lentelė.** Pradinių bandinių RS charakteristikos

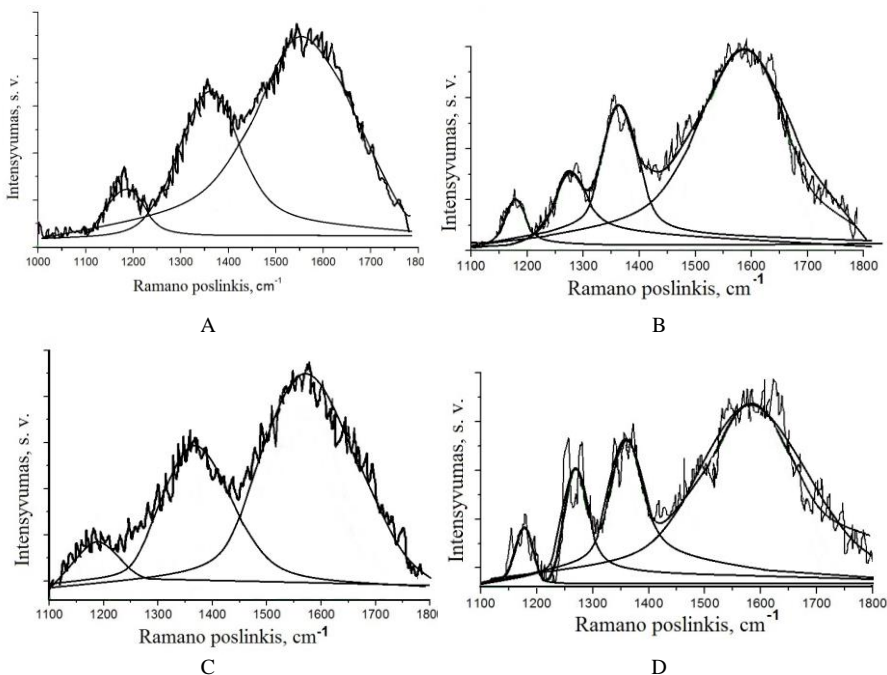
ID Nr	Padėklo temperatūra, K	Pradinių bandinių RS charakteristikos					
		D, cm <sup>-1</sup>	FWHM <sub>D</sub> , cm <sup>-1</sup>	G, cm <sup>-1</sup>	FWHM <sub>G</sub> , cm <sup>-1</sup>	T, cm <sup>-1</sup>	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
TA4	298	1359	80	1573	150	1178	0,64
TA5	405	1352	120	1557	230	1171	0,57
TA3	481	1339	160	1532	210	1135	0,59
TA6	575	1363	60	1579	130	1180	0,62
TA7	673	1353	110	1581	200	1167	0,53

Ramano spektrų analizė parodė, kad pradinių dangu *D* smailę atitinkantis banginis skaičius kito nuo 1339 cm<sup>-1</sup> iki 1363 cm<sup>-1</sup>, *G* smailę – atitinkamai nuo 1532 cm<sup>-1</sup> iki 1581 cm<sup>-1</sup>. Būtina pabrėžti, kad visuose spektruose buvo matoma ryški T smailė, kuri yra vadinama transpoliacetileno smailė ir apibūdinama  $\nu_1$  moda Ramano spektroskopijoje. Ši smailė charakterizuoja galimų nanokristalinių klasterių susidarymą dangoje, tačiau nėra tiesiogiai siejama su  $sp^3$  tipo ryšiais. Priklausomai nuo temperatūros T smailės padėtis kito – nuo 1135 cm<sup>-1</sup> iki 1180 cm<sup>-1</sup>. *G* smailės pusplotis  $FWHM_G$  kito 130 cm<sup>-1</sup> – 230 cm<sup>-1</sup> intervalu,

atitinkamai ir  $D$  smailės pusplotis  $FWHM_D$  kito  $60\text{ cm}^{-1} - 160\text{ cm}^{-1}$  intervalu. Analizuojant apšvitintų bandinių Ramano spektrus nustatyta, kad charakteringosios smailės pasislinko didesnio banginio skaičiaus link, o smailių intensyvumo santykis padidėjo.

**8 lentelė.** Elektronais apšvitintų bandinių RS charakteristikos

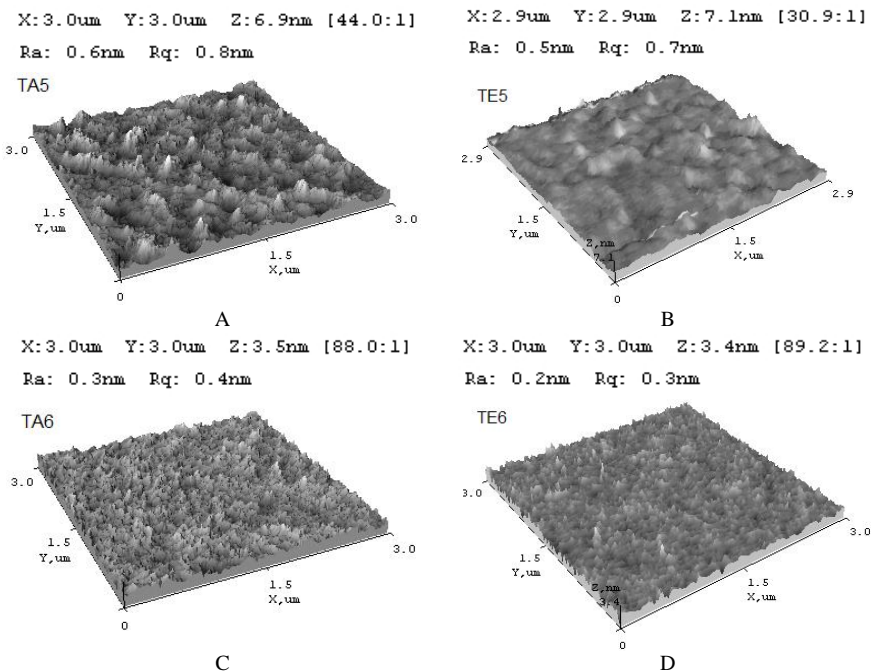
ID No	Padėklo temperatūra, K	Elektronais apšvitintų bandinių RS charakteristikos					
		D, $\text{cm}^{-1}$	$FWHM_D$ , $\text{cm}^{-1}$	G, $\text{cm}^{-1}$	$FWHM_G$ , $\text{cm}^{-1}$	T, $\text{cm}^{-1}$	$I_D/I_G$
TE5	405	1358	80	1592	200	1179	0,59
TE3	481	1392	100	1568	150	1188	0,63
TE6	575	1363	80	1589	200	1191	0,71



**5 pav.** Eksperimentinių bandinių Ramano spektrai: A, C – pradinių TA5 ir TA6 bandinių, o B ir D – apšvitintų elektronais TE5 ir TE6 bandinių

Dangos, suformuotos esant žemesnėms temperatūroms ( $< 200\text{ }^\circ\text{C}$ ), buvo šurkštesnės (6 pav.). Apšvitinus dangas didelės energijos elektronų srautu, nustatyta, kad esant  $> 200\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroms suformuotos dangos vidinė struktūra kinta dėl jonizacijos sukeltų efektų ir vandenilio pasišalinimo. Pasišalinus vandeniliui nuo dangos paviršiaus, susiformavę  $sp^2$  hibridizacijos

anglies klasteriai per likusius laisvus ryšius yra struktūriškai integruoti į trimatę tinklinę anglies matricą. Panašūs rezultatai gauti ir Tai ir kt. (2006) darbe. RS analizė parodė, kad dangos, suformuotos esant didesnėms nei 200 °C, temperatūroms, yra charakterizuojamos ne tik *D* ir *G* smailėmis, bet ir keletu papildomų smailių, siejamų su C=C, C=O valentiniais virpesiais ir C–O–C asimetriniais virpesiais, tai leidžia daryti prielaidą, jog dangoje galėtų susiformuoti nanokristalitų klasteriai. Po apšvitos elektronais dėl iš dangos pasišalinusio vandenilio ir šio proceso nulemtų struktūrinių pokyčių amorfinių anglies dangų Ramano spektruose buvo galima išskirti charakteringą tetraedrinės anglies smailę. Panašiai yra aptariama Buijnsters ir kt. (2012) darbe.



**6 pav.** AJM vaizdai: A ir C – pradinų TA5 ir TA6 bandinių, B ir D – apšvitintų elektronais TE5 ir TE6 bandinių vaizdai

Esant skirtingoms padėklo temperatūroms ir vykstant elektronų srauto paskatintiems dangų restruktūrizacijos procesams, suformuotų dangų paviršiaus morfologija skiriasi (6 pav.). Homogeniškesnė ir glotnesnė yra a-C:H anglies danga (TA6), kurios sudėtyje yra nanokristalitų klasterių. Šių dangų paviršiaus

morfologija po sąveikos su elektronais pakinta nedaug. Esant mažesnei temperatūrai suformuota danga (TA5) yra šurkštesnė, o po sąveikos su elektronais matoma dangos paviršiaus polimerizacija. Gauti rezultatai panašiai interpretuojami Imai ir kt. (2014) darbe.

## **Apibendrinimas**

Atlikti eksperimentinių anglies dangu, suformuotų keičiant du technologinius parametrus (priešįtampį ir padėklo temperatūrą), tyrimai parodė, kad eksperimentines dangas galima priskirti polimero tipo amorfinių hidrogenizuotų anglies dangu kategorijai.

Didinant jonų pluoštelio energiją, didėja anglies dangos lūžio rodiklis, mažėja optinės draustinės juostos plotis, didėja  $sp^2$  ryšiais susietų elementų kiekis formuojamose dangose. Dangos, suformuotos didesnės energijos jonų pluoštelio, yra kietesnės. Apšvitinus šias dangas didelės energijos elektronais ir fotonais, nutraukiami vandenilio ryšiai su anglies atomais, vyksta ryšių persiskirstymas ir polimerinių grandinėlių ir  $sp^2$  hibridizacijos anglies klasterių formavimasis. Dėl struktūrinių pokyčių sumažėja apšvitintų dangu optinis skaidris, matomos šviesos intervale, dangos tampa kietesnės.

Dangos, suformuotos esant skirtingoms padėklo temperatūroms, yra polimero tipo a-C:H dangos. Apšvitinus didelės energijos elektronų srautu dangas, suformuotas esant temperatūrai  $> 200$  °C, dėl vandenilio desorbcijos nuo dangos paviršiaus kinta dangos paviršiaus morfologija, vyksta ryšių persitvarkymas, charakterizuojamas didėjančia mišrių  $sp^2/sp^3$  C–C ryšių įtaka galimoms  $sp^2$  hibridizacijos anglies klasterių transformacijoms per likusius laisvus ryšius formuoti tinklinę struktūrą su grafito nanokristalitų klasterių tarpais. Apšvitintų dangu šurkštis yra mažesnis, palyginti su pradinėmis dangomis.

## **3.2. Sidabro/polimero nanokompozitai**

### **3.2.1. Ag/PMMA nanokompozitai**

Plonasluoksniai polimeriniai bandiniai su sidabro dalelėmis (Ag/PMMA) buvo suformuoti 0,001 M  $AgClO_4$  ir 50 ml PMMA ištirpinus chloroforme. Sluoksniai (storis apie 1 mm) užnešti ant poliruoto optinio stiklo paviršiaus centrifuguojant ir toliau džiovinant eksikatoriuje (oro drėgmė apie 30 proc.). Palyginimo tikslu suformuoti paprasti PMMA plonasluoksniai bandiniai.

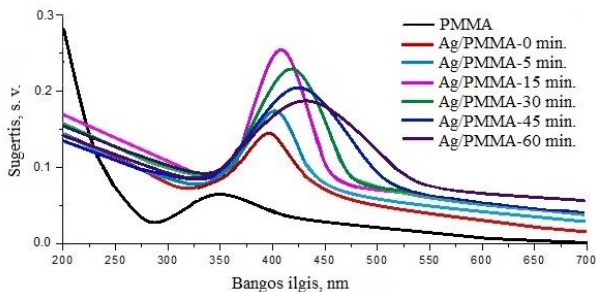
Ag/PMMA nanokompozitai pagaminti naudojant *in-situ* polimerizacijos techniką be išorinių cheminių reagentų. Čia PMMA veikė kaip apsauginis agentas, kuris apriboja sidabro jonų mobilumą reakcijos metu, ir taip aglomeracija gali būti kontroliuojama. Chloroformas buvo naudojamas kaip

tirpiklis ir jungiamoji medžiaga, kad susidarytų polimerinis tinklas (matrica) tarp sidabro nanodalelių ir PMMA. Pirminė Ag nanodalelių sintezė buvo sužadinta naudojant UV šviesos šaltinį (Hibridas Exposure Unit MA4, galia 1200 W, bangos ilgis 300–400 nm); UV poveikio trukmė – 5 min. Toliau bandiniai buvo švitinami skirtingomis fotonų dozėmis rentgeno difrakcijos įrenginyje DRON-3. Dėl apšvitos rentgeno spinduliais susiformuoja radikalai, kurie toliau sužadina MMA polimerizaciją polimerinio tinklo formavimui. Išsklaidyti sidabro jonai redukavo į sidabro atomus, iš kurių formavosi sidabro nanodalelės (Vodnik ir kt., 2009). Dėl greitos MMA polimerizacijos pagreiteja polimerinių tinklų formavimasis. Šis efektas, kaip ir PMMA karboksilatų funkcinių grupių įtaka Ag, gali pristabdyti sidabro nanodalelių aglomeraciją ir palaikyti jų homogenišką sklaidą polimerinėje matricoje (Akhavan ir kt., 2010).

Siekiant įvertinti Ag nanodalelių formavimosi mechanizmus tiesiogiai polimerinėje matricoje, buvo tiriamos Ag/PMMA nanokompozitų ir PMMA optinės savybės prieš ir po apšvitos rentgeno fotonais. Atkreiptinas dėmesys, kad pirminis Ag dalelių formavimasis buvo sužadinamas taikant fotocheminį metodą. 7 pav. pateikiami skirtingomis dozėmis apšvitintų Ag/PMMA bandinių sugerties spektrai. Palyginimo tikslu pateiktas PMMA sugerties spektras.

Yra žinoma, kad nanodalelėms yra charakteringas paviršinio plazmonų rezonanso (PPR) reiškinys, siejamas su grupiniu metalo laisvųjų elektronų svyravimu metale veikiant elektromagnetinei spinduliutei. Pagal charakteringosios smailės padėtį galima nusakyti dalelės dydį ir formą. Nustatyta, kad eksperimentinių bandinių apšvita UV spinduliuote sužadino Ag nanodalelių formavimąsi PMMA aplinkoje: bandinio sugerties spektre matoma mažo intensyvumo charakteringoji sugerties smailė ties 397 nm. Panašius rezultatus gavo Calinescu ir kt., 2014; Singho ir kt., 2013. Siekiant suintensyvinti dalelių formavimosi ir jų įterpimo į PMMA procesą, analizuojama struktūra buvo švitinama skirtingomis rentgeno fotonų dozėmis. Atsižvelgiant į tai, kad, veikiant jonizuojamajai spinduliutei PMMA degradoja, kas yra siejama su laisvųjų ryšių atsiradimu (polimero susikarpymas), o jonizuojamoji spinduliuotė skatina sidabro jonų redukciją, dėl fotonų spinduliuotės poveikio formuojasi Ag/PMMA nanokompozitas, kurį gerai charakterizuoja sidabro PPR smailė ties 402 nm ir PMMA charakteringoji smailė ties 352 nm (Alahmad, 2014). Tačiau ilginant apšvitos trukmę (didinant apšvitos dozę) pastebimas PPR smailės slinkimasis į ilgesnių bangų sritį, jos intensyvumo mažėjimas ir išplitimas, tai rodo, kad Ag dalelės ima jungtis į didesnius darinius – dalelių klasterius. Šį faktą nesunku paaiškinti remiantis cheminių reakcijų mechanizmais: esant lėtam energijos perdavimo procesui (nedidelė dozės galia), iš dviejų konkuruojančių procesų – individualių dalelių generacijos ir dalelių sulipimo – prioritetas

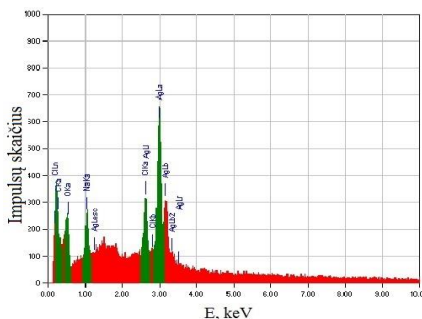
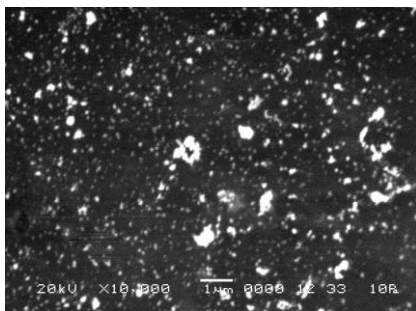
tampa dalelių sulipimas. Šiam procesui vykti pakanka mažesnės energijos negu ta, kurios reikia norint suformuoti atskiras nanodaleles. Dalelėms jungiantis prarandamos Ag būdingos Ag/PMMA savybės: didėja optinis tankis ir lūžio rodiklis.



**7 pav.** Skirtingomis dozėmis apšvitinto Ag/PMMA kompozito UV-VIS sugerties spektras. PMMA spektras pateiktas palyginimo tikslu

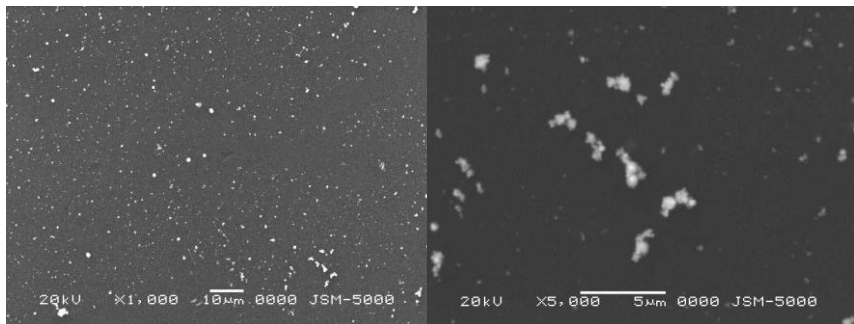
Apšvitintų ir neapšvitintų nanokompozitinių sluoksnių savybės buvo ištirtos optiniu mikroskopu ir skenuojamuoju elektroniniu mikroskopu su kartu įmontuotu rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometru.

Mikroskopiniai tyrimai (SEM, TEM) patvirtino faktą, kad Ag nanodalelės buvo sėkmingai įterptos į polimerinę matricą. Analizuojant bandinių SEM spektrus po apšvitos UV spinduliuote (8 A pav.), aiškiai matomos įvairaus dydžio pavienės Ag dalelės, pasiskirsčiusios bandinyje. Vyraujantis dalelių dydis < 1  $\mu\text{m}$ . Remiantis EDX analizės duomenimis (8 B pav.), analizuojamoje Ag/PMMA dangoje vidutiniškai yra: Ag – 65,83 proc., C – 0,58 proc., Cl – 8,75 proc.; O – 17,79 proc. ir Na – 2,87 proc.



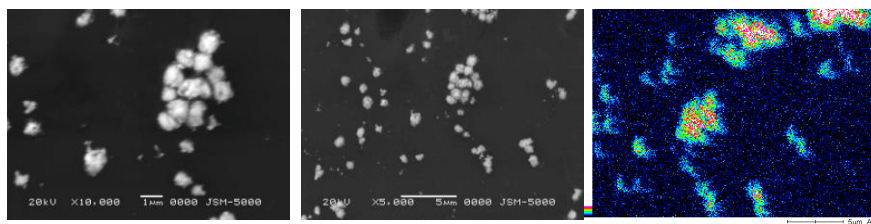
**8 pav.** Apšvitintų UV spinduliuote Ag/PMMA kompozitų SEM vaizdas ir EDX spektras

Ekspirementiniuose bandiniuose, apšvitintuose rentgeno fotonais, pastebimas Ag nanodalelių augimas ir jungimasis formuojant klasterius. Analizuojant rentgeno fotonais švitintų (1 Gy) bandinių SEM nuotraukas (9 A, 9 B pav.) matyti pavienės Ag nanodalelės ir jau susiformavę > 0,5 μm dydžio Ag nanoklasteriai. Analizuojamojoje Ag/PMMA dangoje vidutiniškai yra: Ag – 69,13 proc., C – 0,89 proc., O – 15,41 proc., Cl – 6,41 proc.



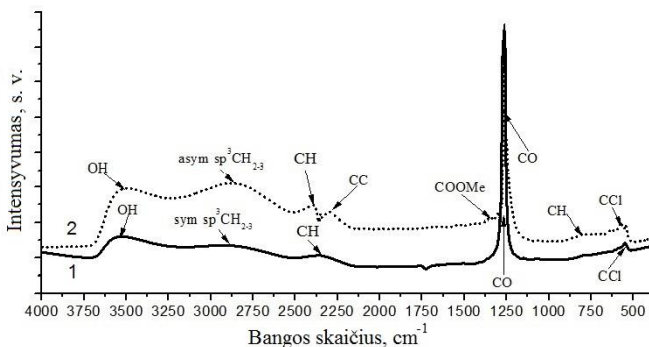
**9 pav.** Rentgeno spinduliuote (1 Gy) švitintų Ag/PMMA kompozitų SEM vaizdai

Apšvitinus eksperimentinius bandinius rentgeno (2 Gy) spinduliuote (10 pav.), matomas ryškus pavienių Ag dalelių skaičiaus sumažėjimas ir aktyvus Ag nanodalelių jungimasis į klasterius, kurių kiekvienas yra susiformavęs iš kelių sferinių skirtingo skersmens grūdelių. Manoma, kad tolygus Ag aglomeratų pasiskirstymas kompozite gali padidinti nanokompozicinės dangos kietumą, tačiau optinės savybės prarandamos.



**10 pav.** Rentgeno spinduliuote (2 Gy) švitintų Ag/PMMA nanokompozitų SEM vaizdai ir EDX žemėlapis

Rentgeno spinduliuotės sužadinti pokyčiai Ag/PMMA dangoje yra susiję ne tik su Ag darinių formavimusi, bet ir su polimerinės matricos struktūros pokyčiais. Eksperimentinių Ag/PMMA bandinių polimerinių ryšių konfigūracija ir jų restruktūrizacija dėl rentgeno fotonų poveikio buvo analizuojami FTIR spektroskopijos metodu (11 pav.).



**11 pav.** Ag/PMMA bandinių FTIR spektras prieš (1) ir po (2) rentgeno fotonų apšvitos (2 Gy doze)

Analizuojant Ag/PMMA bandinių FTIR spektrus prieš apšvitą ir po apšvitos rentgeno fotonais matomos charakteringos nedidelio intensyvumo  $sp^3$  CH<sub>2,3</sub> (metileno) grupių smailės (2904 cm<sup>-1</sup>), nusakančios simetrinius ir asimetrinius svyravimus, poslinkis mažesnio banginio skaičiaus link (2865 cm<sup>-1</sup>) po apšvitos. Energijos perdavimas fotonų sąveikos su kompozitu metu nulemia defektų generaciją ir laisvų ryšių atsiradimą, kurie tuoj pat jungiasi su deguonimi. Plati juosta ties 3300 cm<sup>-1</sup> – 3700 cm<sup>-1</sup> atitinka O–H grupės valentines ir deformacines vibracijas. C≡C smailė, esanti ties 2342 cm<sup>-1</sup>, po apšvitos skyla į dvi atskiras smailės – smailė ties 2277 cm<sup>-1</sup> charakterizuoja C=C grupę, o smailė, esanti ties 2386 cm<sup>-1</sup>, atspindi C–H grupės valentinių elektronų svyravimus. Analizuojamame spektre ties 1259 cm<sup>-1</sup> išsiskiria intensyvi smailė, kuri po apšvitos pasislenka į 1250 cm<sup>-1</sup>. Šios smailės parodo C–O–C metoksi grupę ir charakterizuoja C–C grupę Ag/PMMA nanokompozite. Smailių intensyvumas priklauso nuo besiformuojančių dalelių formos ir dydžio, o jų poslinkis atspindi PMMA matricos ryšių persiorientavimą dėl spinduliuotės poveikio.

### 3.2.2. Ag/PVP nanokompozitai

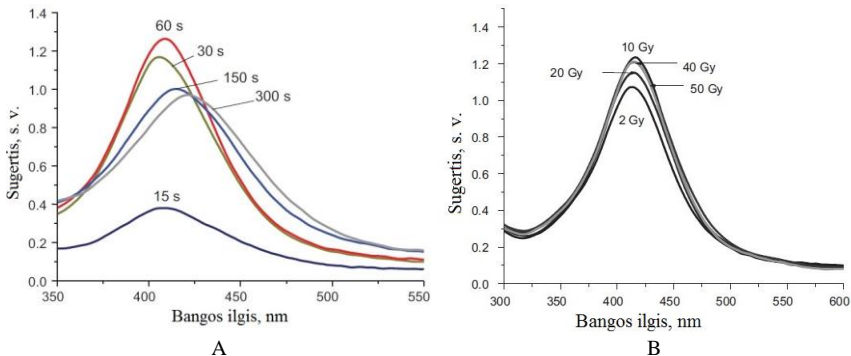
Ištirpinus 1 g polivinilpirolidono (PVP) ir 170 mg sidabro nitrato (AgNO<sub>3</sub>) atitinkamai 4 ml ir 1 ml vandens ir tirpalus sumaišius, buvo gautas koloidinis Ag/PVP tirpalas. Į tirpalą pridėta 100 μm 20 % stabilizuojančio reagento natrio dodecilsulfato (SDS). Centrifuguojant paruoštą tirpalą, ant nuvalytų stiklo padėklų buvo užneštos ~ 0,5 μm storio eksperimentinės dangos, kurios buvo džiovinamos 10 min. elektrinėje džiovykloje esant 100 °C temperatūrai. Suformuotos eksperimentinės dangos buvo švitinamos UV spinduliuote (Hibridas Exposure Unit MA4, galia 1200 W, bangos ilgis 300–400 nm).



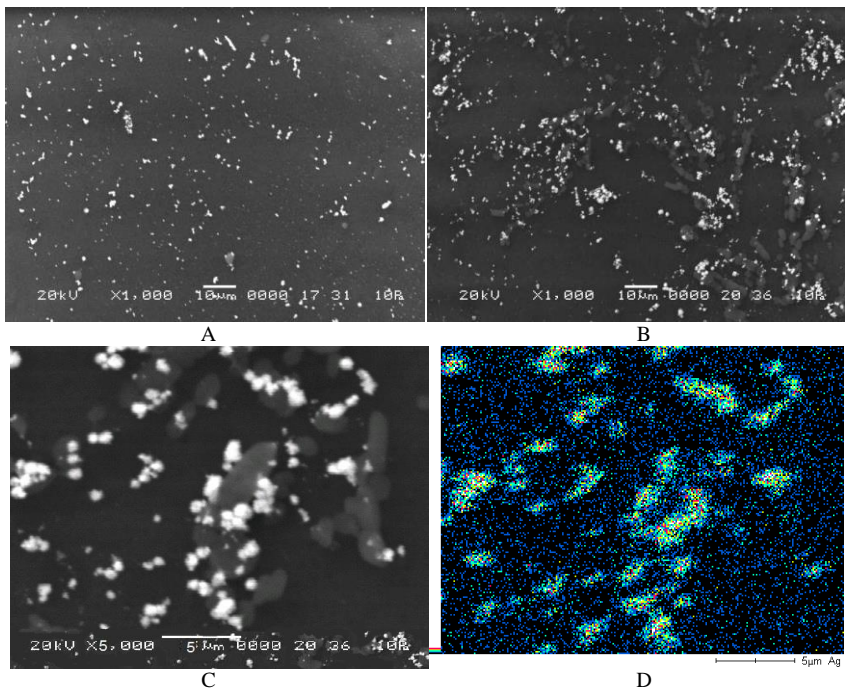
Siekiant išsiaiškinti UV poveikio įtaką Ag nanodalelių formavimosi mechanizmui, apšvitos trukmė kito nuo 15 s iki 300 s. Po to dangos buvo švitinamos gama fotonais, keičiant apšvitos dozę nuo 2 iki 50 Gy.

Susintetintų naujų Ag/PVP nanokompozitinių struktūrų optinės savybės buvo analizuojamos UV-VIS spektrometru. Taip pat buvo vertinama susiformavusių Ag darinių įtaka kompozito mechaninėms savybėms.

Analizuojant bandinių optinės sugerties spektrus po apšvitos UV spinduliuote (12 A pav.) ir po to einančia gama fotonų spinduliuote (12 B pav.) nustatyta, kad Ag nanodalelių formavimąsi charakterizuojanti PPR smailė buvo matoma 406–420 nm optinio spektro srityje esant UV apšvitos trukmei nuo 15 iki 300 s. Ilginant apšvitos UV spinduliuote trukmę, keičiasi PPR smailių forma, intensyvumas ir padėtis. Pvz., ilginant apšvitos laiką iki 60 s, PPR smailė yra fiksuojama ties 411 nm bangos ilgiu ir yra intensyvesnė už pradinės dangos PPR smailės intensyvumą. Toliau didinant apšvitos trukmę iki 300 s, PPR smailės intensyvumas sumažėjo, ji pasislinko į ilgesnių bangos ilgių sritį (420 nm bangos ilgis). Remiantis Hutter ir Fendler (2004) tyrimais, šie pokyčiai siejami su sidabro nanodalelių dydžio kitimu. Apšvitinus gama fotonais Ag/PVP kompozitus, suformuotus po 60 s trukmės apšvitos UV spinduliuote, nustatyta, kad fotonais apšvitintų Ag/PVP struktūrų PPR smailė pasislinko ties 415 nm bangos ilgiu. Ši pozicija praktiškai nekito didinant apšvitos fotonais dozę nuo 2 Gy iki 50 Gy, o PPR smailės intensyvumas kito nedaug (12 B pav.).



**12 pav.** A: Ag/PVP dangų optinės sugerties spektrai po UV apšvitos. B: Ag/PVP dangų optinės sugerties spektrai po apšvitos gama fotonais (pradinė bandinių apšvitos UV spinduliuote trukmė – 60 s)

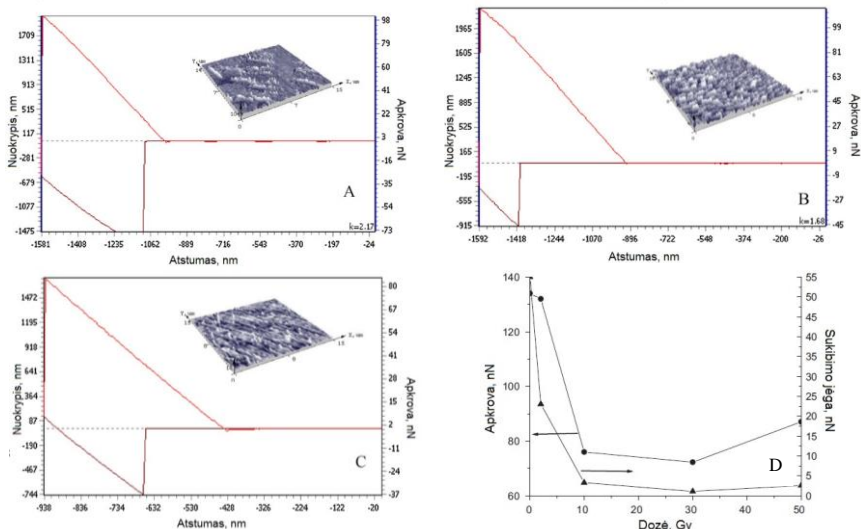


**13 pav.** Ag/PVP kompozitų SEM nuotraukos: A – bandinys 60 s švitintas UV spinduliuote; B – tas pats bandinys, papildomai apšvitintas gama fotonais (20 Gy); C – tas pats bandinys su išryškinta Ag klasterių struktūra; D – bandinio EDX žemėlapis

Remiantis SEM analizės rezultatais (13 pav.), manoma, kad gama fotonų apšvita skatina nanodalelių augimą PVP matricoje, kol susiformuoja stabili struktūra. Ilgainiū (didesnės dozės) nanokompozitų apšvita gama fotonais atsakinga už pokyčius polimerinėje struktūroje ir Ag klasterių formavimąsi. SEM vaizduose aiškiai matyti (13 C pav.), kad kiekvienas Ag klasteris yra sudarytas iš kelių (keliolikos) skirtingo dydžio Ag nanodalelių. Palyginti su bandiniais apšvitintais UV spinduliuote, Ag kiekis bandiniuose apšvitintuose gama fotonais padidėjo nuo 65 proc. iki ~ 73 proc. (pagal masę).

Ag/PVP kompozitų paviršiaus morfologija ir adhezija su padėklu buvo analizuojami naudojant AJM. 14 pav. pateiktos charakteringos Ag/PVP dangų, apšvitintų UV spinduliuote, histerezės kreivės, gautos dangų tyrimams naudojant atominių jėgų mikroskopą. Kartu pateikiami dangų paviršiaus AJM vaizdai. Nustatyta, kad, didėjant apšvitimo trukmei nuo 60 s iki 150 s, dangų adhezijos su padėklu jėga mažėja nuo 73 nN (neapšvitinta danga) atitinkamai iki 45 nN ir 37

nN. Paveikus UV spinduliuote, Ag/PVP nanokompozitų paviršiaus šiurkštis taip pat mažėja pagal apšvitos trukmę. Prasta adhezija ir glotnus paviršius rodo, kad po ilgesnės apšvitos Ag/PVP kompozitai tampa labiau hidrofobiniai (Robertson, 2002).

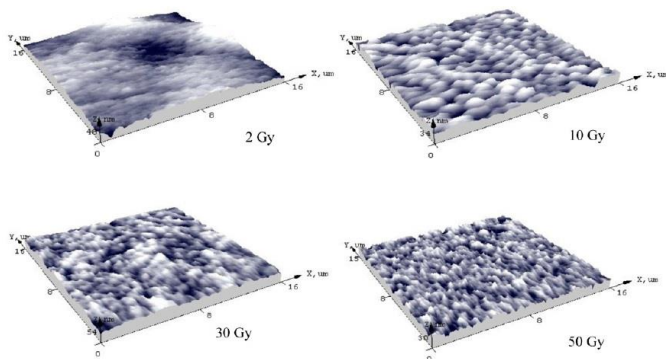


**14 pav.** Eksperimentinių bandinių histerezės kreivės, pateiktos kartu su AJM paviršiaus morfologijos vaizdų paviršiaus morfologija, ir jėgos kreivės: A – neapšvitintas Ag/PVP, B – Ag/PVP sluoksnis, 60 s apšvitintas UV spinduliuote, C – Ag/PVP sluoksnis, 150 s apšvitintas UV spinduliuote; D – apšvitintų Ag/PVP nanokompozicinių sluoksnių apkrovos ir sukibimo jėgos priklausomybė nuo apšvitos dozės

14 D pav. parodyta apšvitintų Ag/PVP nanokompozicinių sluoksnių adhezijos jėgos priklausomybė nuo gama fotonų dozės. Nustatyta, kad Ag/PVP kompozitų sukibimo jėga eksponentiškai mažėja priklausomai nuo gama apšvitos dozės ir yra jautresnė mažoms apšvitos dozių frakcijoms (iki 10 Gy). Šių apšvitos dozių srityje sukibimo jėga smarkiai sumažėjo – nuo 55 nN iki 3,24 nN. Be to, pastebimas maksimalios apkrovos jėgos sumažėjimas. Šis poveikis greičiausiai yra susijęs su apšvitos sukeltais įtempiais ir deformacijomis apšvitintoje polimerinėje struktūroje, kuriuos savo darbe analizavo Adliene ir kt. (2008). Jei apšvitos dozė maža (< 10 Gy), jos pakanka Ag dalelių difuzijai į viršutinį mechaniškai nestabilios (spinduliuotės sužadintas polimero sukarpymas) polimerinės matricos sluoksnį. Didinant apšvitos dozę (> 10 Gy), sužadinamas ir palaikomas susisuvimo procesas, skatinantis kontroliuojamą

nanodalelių augimą ir stabilios Ag/PVP nanokompozicinės struktūros formavimąsi. Sukibimo jėga lieka beveik stabili esant didelės apšvitos dozėms. Bandiniuose, apšvitintuose UV spinduliuote, pastebima panaši tendencija – didinant apšvitos dozę, sukibimo jėga mažėja.

15 pav. pateikti Ag/PVP kompozitų, apšvitintų skirtingomis gama fotonų dozėmis, AJM vaizdai. Nustatyta, kad, didėjant gama apšvitos dozei, apšvitintų Ag/PVP nanokompozitų paviršiaus šiurkštumas  $Rq$  sumažėja nuo 9,6 nm iki 2,8 nm; dangų paviršius tampa lygesnis ir formuojasi apšvitai atsparus Ag/PVP sluoksnis.



15 pav. Ag/PVP kompozitų, apšvitintų skirtingomis dozėmis, AJM vaizdai

## Apibendrinimas

Buvo analizuojami du Ag/polimero kompozitų formavimosi mechanizmai:

1. Tiesioginis Ag nanodalelių formavimosi polimere sužadinimas švitinant bandinius UV spinduliuote, po to – Ag/PMMA nanokompozito formavimas švitinant eksperimentinius bandinius mažų energijų rentgeno fotonais. Parodyta, kad nanokompozito formavimasis tiesiogiai polimere yra galimas, tačiau Ag/PMMA nanokompozitai nepasižymi stabilumu. PMMA yra linkęs degraduoti veikiant spinduliuotei ir neužtikrina Ag dalelių stabilizacijos polimerinėje struktūroje. Lėtas energijos perdavimo procesas švitinant rentgeno fotonais (maža dozės galia) skatina Ag dalelių aglomeraciją, tai nulemia netvarkių struktūrų formavimąsi.

2. Ag dalelių sintezė bandiniuose, suformuotuose iš druskos ir polimero vandeninių tirpalų mišinio, veikiant jį skirtingos trukmės UV apšvita, ir Ag/PVP nanokompozitų modifikavimas varijuojant apšvitos gama fotonais dozės. Nustatyta, kad naudojant UV spinduliuotę suformuoti Ag/PVP kompozitai yra stabilūs, tačiau tokios dangos nepasižymi gera adhezija, kuri mažėja didėjant UV

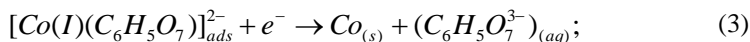
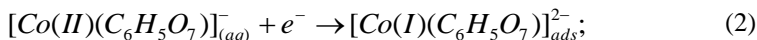
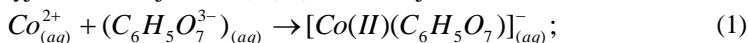
apšvitos trukmei. Apšvitos gama fotonais dozei kintant nuo 2 Gy iki 10 Gy, dangų adhezija drastiškai mažėja: nuo 55 nN iki 3,24 nN, nes vyksta du konkuruojantys procesai: polimero susikarpymas ir susisuvimas dėl jonizuojamosios spinduliuotės poveikio. Padidinus gama fotonų dozę daugiau nei 10 Gy, sintetintamos panašaus dydžio Ag dalelės, kurios įsiterpia į PVP matricą, todėl Ag/PVP kompozitinės struktūros stabilizuojasi. Esant didelėms apšvitos dozėms (> 20 Gy), pastebimas Ag dalelių jungimasis į klasterius.

### 3.3. Metalo lydinių/polimerų nanokompozitai

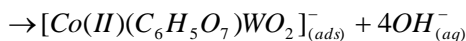
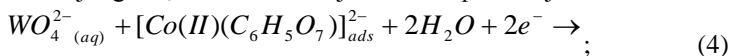
Siekiant išsiaiškinti metalo lydinių sintezės mechanizmus ir jų panaudojimą formuojant polimerinius kompozitus, W-Co nanodalelės buvo elektrochemiškai sintetintamos vandeniniame elektrolite, sudarytame iš: 0,05 M kobalto sulfato ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), 0,2 M natrio volframato ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 0,25 M trinario citrato dehidrato ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Dalelėms stabilizuoti papildomai buvo pridėta natrio dodecilsulfato ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ ). Visi reagentai ištirpinti dukart distiliuotame vandenyje, kurio savitasis laidis yra  $< 0,5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . W-Co dalelių sintezė buvo vykdoma taikant pasiūlytą ir adaptuotą elektrocheminės sonografijos metodą, kai elektrolitas cheminės elektrolizės metu yra veikiamas nuolatinio ultragarso. Tokio proceso metu elektrochemiškai ant katodo nusodintos dalelės dėl ultragarso poveikio sukeltos kavitacijos yra nuolat atskiriamos nuo elektrodo atgal į elektrolitą.

Elektrochemiškai sintetinant W-Co lydinį iš vandeninių citratinių elektrolitų, daugiapakopiai elektrocheminiai procesai, vykstantys katodo paviršiuje, aprašomi tokiomis lygtimis:

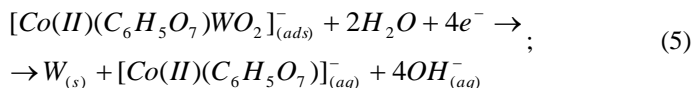
- 1) pirmiausia katodo paviršiuje vyksta  $\text{Co}^{2+}$  jonų, kurie yra kompleksiniame junginyje su citrato jonais  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ , redukcija iki elementinio Co:



- 2) toliau eina kompleksinio  $[\text{Co(II)}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]^-$  jono katalizuojama elektrocheminė volframato (VI) jono redukcija iki volframo (IV) oksido kompleksinio junginio, kuris absorbuojasi katodo paviršiuje:



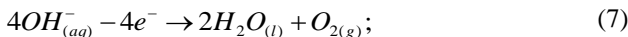
- 3) galiausiai absorbuoti  $[\text{Co(II)}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)\text{WO}_2]^-$  jonai redukuojami iki elementinio W:



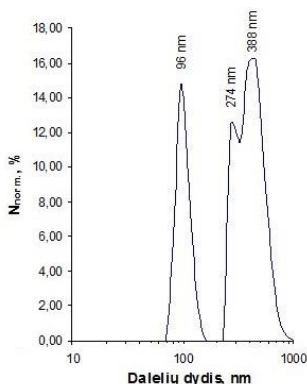
- 4) neutraliame arba silpnai šarminiame tirpale taip pat vyksta šalutinė katodinė  $H_2O$  molekulių redukcija išsiskiriant dujiniam vandeniliui  $H_2$ :



Tuo pat metu vykstant katodinės redukcijos procesams susidarę hidroksido  $OH$  jonai migruoja netirpaus anodo link ir ten oksiduojasi:



Norint greitai aptikti susintetintas W-Co nanodaleles elektrolite, buvo atliktas Tindalio testas, kuris patvirtino nanometrinių kitos fazės dalelių egzistavimą elektrolite. Vykdamas tolimesnius tyrimus, W-Co lydinio nanodalelės iš vandeninio elektrolito buvo perkeltos į vandenyje netirpų, bet lakų organinį tirpiklį trichlormetaną (chloroformą)  $CHCl_3$ . Normalizuotas W-Co nanodalelių elektrolite pasiskirstymas pagal jų matmenis buvo nustatytas fotonų koreliacijos spektroskopijos metodu, naudojant dalelių analizatorių Delsa Nano C (JAV, Beckman Coulter). Nustatyta, kad tirpale vyrauja nanodalelės (yra daugiau nei 10 proc.), kurių matmenys yra nuo 100 iki 500 nm. Mažiausių aptiktų dalelių matmenys yra apie 70 nm, o didžiausių – iki 930 nm. Dalelių pasiskirstymas pagal jų dydi pavaizduotas 16 paveiksle.

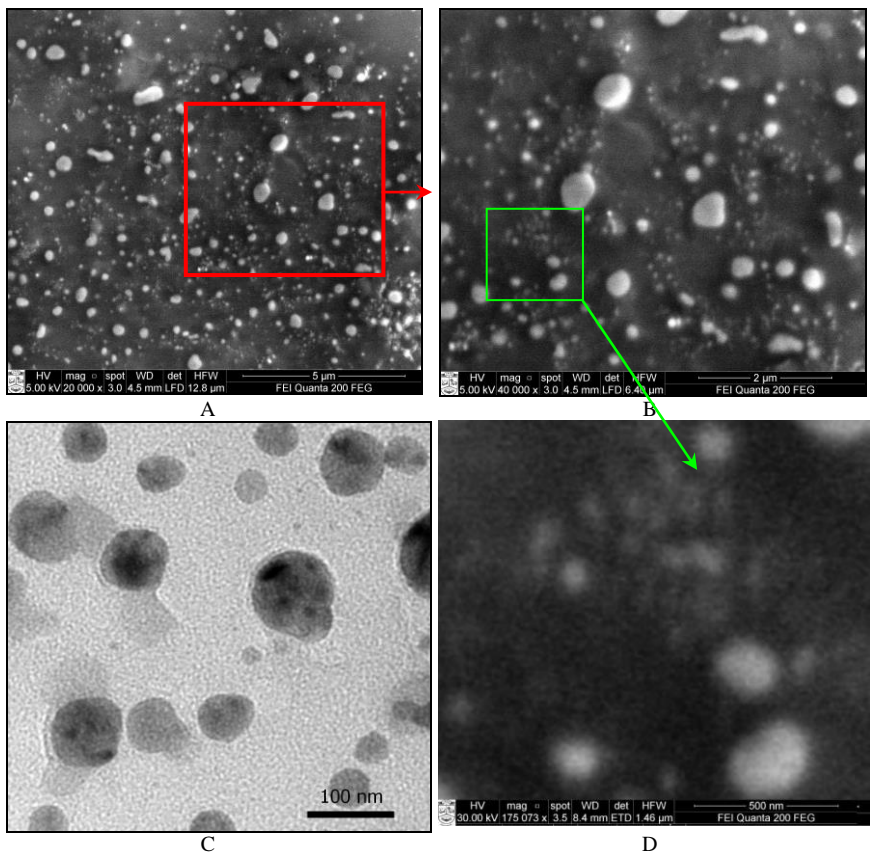


**16 pav.** Normalizuotas W-Co lydinio nanodalelių pasiskirstymas pagal jų matmenis

Susintetintų W-Co nanodalelių forma ir elementinė sudėtis buvo nustatyta atliekant skenuojamosios elektroninės mikroskopijos (SEM), peršviečiamosios

elektroninės mikroskopijos (TEM) ir rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopijos (EDX) tyrimus (17 pav.).

Nustatyta, kad ultragarsiniu-elektrocheminiu metodu susintetintų W-Co nanodalelės yra netaisyklingos sferinės formos. EDX analizė parodė, kad W ir Co atominis santykis šiose nanodalelėse yra ~ 23:4. Tai atitinka 85 at.% W ir 15 at.% Co. Be to, šių dalelių paviršiuje yra aptinkama deguonies, tai leidžia manyti, kad šių dalelių paviršius yra oksiduotas.



**17 pav.** Ultragarsiniu elektrocheminiu metodu susintetintų W-Co nanodalelių SEM (A, B, D) ir TEM (C) vaizdai

Nevienodo dydžio dalelių formavimasis ant katodo galimas dėl keleto priežasčių: 1) kai kurios plokščiojo darbinio Ti lydinio elektrodo paviršiaus

vietos pasireiškia kaip didesnio katodinės srovės tankio zonos, kuriose kiekvieno katodinio impulso metu gali užaugti didesnių matmenų agregatai; 2) pasireiškia nevienoda nanodalelių adhezija skirtingose plokščiojo darbinio Ti lydinio elektrodo paviršiaus vietose, dėl to dalis nanodalelių, susiformavusių ant elektrodo katodinio impulso metu, veikiant nuolatiniam ultragarsui neatsiskiria nuo elektrodo paviršiaus. Tokios dalelės tampa nukleacijos centrais. Šios dalelės toliau auga, kol pasiekia tam tikrą kritinę masę, o tada atitrūksta nuo darbinio elektrodo paviršiaus; 3) atskiros nanodalelės sulimpa į stambesnius agregatus, kai jos yra perkeliamos iš vandeninio elektrolito tirpalo į organinį tirpiklį.

Siekiant suformuoti W-Co/PMMA nanokompozitą, pasižymintį geromis rentgeno spindulių sugerties savybėmis (švino ekvivalentas ~ 0,5 mm Pb), kuris galėtų būti naudojamas radiacinės apsaugos ekranuose, W-Co nanodalelės buvo perkeltos iš elektrolito į etanolį (tirpiklis suderinamas su PMMA), kuris buvo sumaišytas su PMMA tirpalu. Nustatyta, kad, esant didelėms W-Co dalelių koncentracijoms (> 50 %), galinčioms užtikrinti kompozito rentgeno absorbcines savybes, panaudotas PMMA nėra efektyvus ir neužtikrina W-Co dalelių stabilizacijos. Dėl to nanodalelės jungiasi į stambius darinius ir iškrenta miltelių pavidalo nuosėdomis. Kai nanodalelių koncentracijos mažos, šis reiškinys nevyksta, tačiau mažų koncentracijų nepakanka, kad suformuotas kompozitas pasižymėtų reikiamomis rentgeno spindulių sugerties savybėmis.

## **Apibendrinimas**

Išanalizavus W-Co nanodalelių formavimo elektrocheminės sintezės būdu mechanizmą, buvo pasiūlytas ir adaptuotas W-Co nanodalelių elektrocheminės sintezės, veikiant elektrolitą nuolatinio ultragarsu, metodas. Taikant šį metodą buvo suformuotos vyraujančio 100–500 nm dydžio W-Co dalelės (85 at.% W ir 15 at.% Co). Nustatyta, kad įterpiant nedideles minėtu metodu susintetintų W-Co dalelių koncentracijas į PMMA matricą, galima suformuoti W-Co/PMMA kompozitą. Toks kompozitas, tik su > 50% W-Co dalelių koncentracija, galėtų būti pritaikytas gaminant nuo rentgeno poveikio apsaugančius ekranus, tačiau kol kas nepavyko išspręsti didelės koncentracijos dalelių stabilizacijos polimere problemų.

## **IŠVADOS**

1. Išanalizavus dangų, suformuotų PECVD metodu keičiant priešįtampį (80 – 480 V) bei padėklo temperatūrą (273 – 673 K) iš C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, charakteristikas, jos buvo priskirtos polimero tipo a-C:H dangų tipui. Nustatyta, kad didinant priešįtampį iki 200 V, formuojamos dangos su grafito klasterių intarpais, dėl ko, galimai padidėja suformuotų dangų kietumas. Dangų suformuotų esant



temperatūrai  $> 300$  K, Ramano spektruose išryškėja nedidelio intensyvumo trans-poliacetileno smailės;

2. Nustatyta, kad paveikus dangas didelės energijos elektronais ir gama fotonais, dangoje vyksta cheminių ryšių persitvarkymas, sąlygojantis vandenilio desorbciją iš dangos ir naujų darinių susidarymą: formuojasi tinklinės/polimerinės struktūros su įsiterpusiais  $sp^2$  hibridizacijos grafito klasteriais. Tokių struktūrų formavimosi tendencija yra ypač ryški dangose, suformuotose esant  $> 20$  °C temperatūroms. Nustatyta, kad dėl spinduliuotės sukeltų struktūrinių pokyčių mažėja dangų optinis skaidris ir didėja dangų kietis;
3. Parodyta, kad tiesiogiai ištirpinus Ag druską PMMA tirpale ir pritaikius dvipakopį dalelių sintezės mechanizmą (UV spinduliuotė ir po to sekanti mažos dozės galios Rentgeno spinduliuotė), galima suformuoti Ag/PMMA kompozitą, tačiau lėtas energijos perdavimo procesas skatina Ag dalelių aglomeraciją ir sąlygoja netvarkingų struktūrų formavimąsi;
4. Tiriant Ag/PVP nanokompozitus, suformuotus iš Ag druskos ir polimero vandeninių tirpalų mišinio veikiant jį UV spinduliuote, nustatyta, kad didinant apšvitos UV spinduliuote trukmę nuo 15 iki 300 s, dangos adhezija su padėklų mažėja – nuo 73 nN iki 23 nN. Apšvitintus UV spinduliuote bandinius paveikus gama fotonais, stebimas padidėjęs Ag nanodalelių formavimosi aktyvumas, tačiau kintant fotonų apšvitos dozei nuo 2 Gy iki 10 Gy dėl konkuruojančių polimero susikarpymo ir susisiuvimo procesų dangos adhezijos su padėklų mažėjimas ypač ryškus – nuo 55 nN iki 3,24 nN, Be to, esant didelėms apšvitos dozėms ( $> 20$  Gy) stebima dalelių aglomeracija;
5. Naudojant empirinio - cheminio W-Co lydinio nanodalelių formavimosi mechanizmo pagrindu pasiūlytą ir dalelių sintezei adaptuotą elektrocheminio nusodinimo metodą, veikiant elektrolitą nuolatinio ultragarsu, buvo suformuotos 100 - 500 nm skersmens W-Co dalelės. Įterpiančios  $< 50$  % W-Co dalelių koncentracijas į PMMA matricą, galima suformuoti optiškai skaidrių W-Co/PMMA kompozitą. Didinant koncentraciją kompozito skaidris mažėja, o dalelės linkusios aglomeruoti ir iškristi miltelių pavidalo nuosėdomis.

## LITERATŪROS ŠARŠAS

1. ADLIENĖ D., LAURIKAITIENĖ J., KOPUSTINSKAS V., MEŠKINIS Š., ŠABLINSKAS V. Radiation induced changes in amorphous hydrogenated DLC films. *Materials Science and Engineering B*, 2008, Vol. 152, 91–95, doi:10.1016/j.mseb.2008.06.005;
2. ALAHMAD A. Preparation and Characterization of Silver Nanoparticles. *Int. J. Chem. Tech. Res.* 2014, Vol. 6 (1), 450-459;

3. BUIJNSTERS J.G., GAGO R., REDONDO-CUBERO A., JIMENEZ I. Hydrogen stability in hydrogenated amorphous carbon films with polymer-like and diamond-like structure. *J. Appl. Phys.* 2012, Vol. 112, 093502, doi:10.1063/1.4764001;
4. CALINESCU I., MUSTATEA G., GAVRILA A.I., DOBRE A., POP C. Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity. *REV. CHIM.* 2014, Vol. 65 (1), 15-19;
5. CASIRAGHI C., ROBERTSON J., FERRARY A.C. Diamond-like carbon for data and beer storage. *Materials Today*, 2007, Vol. 10 (1-2), 44-53, doi: 10.1016/S1369-7021(06)71791-6;
6. DAS R.S., AGRAWAL Y.K. Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications. *Vibrational Spectroscopy*, 2011, Vol. 57, 163-176, doi: 10.1016/j.vibspec.2011.08.003;
7. FERRARY A.C. Diamond-like carbon for magnetic storage disks. *Surface and Coatings Technology*, 2004, Vol. 180-181, 190-206, doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.146;
8. GONZALEZ-GARCIA J., ESCLAPEZ M.D., BONETE P., VARGAS HERNANDEZ Y., GARRETON L.G., SAEZ V. Current topics on sonoelectrochemistry, *Ultrasonics*, 2010, Vol. 50, 318-322, doi:10.1016/j.ultras.2009.09.022;
9. HUTTER E. and FENDLER J.H. Exploitation of localized surface plasmon resonance. *Adv. Mater.*, 2004, Vol. 16 (19), doi:10.1002/adma.200400271;
10. IMAI R., FUJIMOTO A., OKADA M., MATSUI S., YOKOGAWA T., MIURA E., YAMASAKI T., SUZUKI T., KANDA K. Soft X-ray irradiation effect on the surface and material properties of highly hydrogenated diamond-like carbon thin films. *Diamond & Related Materials*, 2014, Vol. 44, 8-10, doi:10.1016/j.diamond.2014.01.018;
11. LI Sh., LIN M.M., TOPRAK M.S., KIM D.K., MUHAMMED M. Nanocomposites of polymer and inorganic nanoparticles for optical and magnetic applications. *Nano Reviews*, 2010, Vol. 1, 5214, doi:10.3402/nano.v1i0.5214;
12. MAHALIK D.B., SHINDE S.S., BHOSALE C.H., RAJPURE K.Y. Physical properties of chemical vapour deposited nanostructured carbon thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, Vol. 509, 1418-1423; doi:10.1016/j.jallcom.2010.11.021;
13. MARCINAUSKAS L., VALINCIUS V., GRIGONIS A. Deposition and structure characterization of carbon films prepared at atmospheric pressure by plasma jet. *Surface & Coatings Technology*, 2011, Vol. 205, S71-S74, doi:10.1016/j.surfcoat.2010.12.041;

14. NOVIKOV N.V., VORONKIN M.A., DUB S.N., LUPICH I.N., MALOGOLOVETS V.G., MASLYUK B.A., PODZYAREY G.A. Transition from polymer-like to diamond-like a-C:H films: structure and mechanical properties. *Diamond and Related Materials*, 1997, Vol. 6, 574-578;
15. OLIVEIRA E.C., CRUZ S.A., AGUIAR P.H.L. Effect of PECVD Deposition Parameters on the DLC/PLC Composition of a-C:H Thin Films. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2012;
16. REMITA H., LAMPRE I., MOSTAFAVI M., BALANZAT E., BOUFFARD S. Comparative study of metal clusters induced in aqueous solutions by gamma-rays, electron or C<sup>6+</sup> ion beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 2005, Vol. 72, 575–586;
17. RODIL S.E., FERRARY A.C., ROBERTSON J., MILNE W.I. Raman and infrared modes of hydrogenated amorphous carbon nitride. *J. Appl. Phys.* 2001, Vol. 89 (10), doi: 10.1063/1.1365076;
18. ROBERTSON J. Diamond-like amorphous carbon. *Mat. S. Eng. R*, 2002, Vol. 37, 129-281;
19. SAITO K., ITOH T., KATOH Y., OKADA N., HATTA A., INOMOTO H., NITTA S., NONOMURA S., HIRAKI A. Properties and electron field emission of highly resistive and transparent polymer-like a-C:H. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, 788-792;
20. SANTRA T.S., LIU C.H., BHATTACHARYYA T.K., PATEL P., BARIK T.K. Characterization of diamond-like nanocomposite thin films grown by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 2010, Vol. 107;
21. SINGHO N.D., JOHAN M.R., CHE LAH N.A. Temperature-dependent properties of silver-poly (methylmethacrylate) nanocomposites synthesized by in-situ technique. *Nanoscale Research Letters*, 2014, Vol. 9 (42), doi:10.1186/1556-276X-9-42;
22. TAI F.C., LEE S.C., WEI C.H., TYAN S.L. Correlation between I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> Ratio from Visible Raman Spectra and sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> Ratio from XPS Spectra of Annealed Hydrogenated DLC Film, *Materials Transactions*, 2006, Vol. 47, No. 7, p. 1847 – 1852;
23. VODNIK V.V., BOŽANIČ D.K., DŽUNUZOVIČ E., VUKOVIČ J., NEDELJKOVIČ J.M. Thermal and optical properties of silver – poly(methylmethacrylate) nanocomposites prepared by in situ radical polymerization. *Eur Polym J*, 2010, Vol. 46, 137–144, doi:10.1016/j.eurpolymj.2009.10.022.

## PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS

Tarptautinėse duomenų bazėse esančiuose mokslo leidiniuose paskelbti straipsniai. Tarptautinės duomenų bazės „Thomson Reuters Web of Knowledge“ leidiniuose, turinčiuose citavimo indeksą

1. Puišo, Judita; Adlienė, Diana; Guobienė, Asta; Prosyčėvas, Igoris; **Plaipaitė-Nalivaiko, Rita**. Modification of Ag-PVP nanocomposites by gamma irradiation//Materials Science and Engineering B: Advanced Functional Solid-state Materials. Lausanne : Elsevier Science S.A. ISSN 0921-5107. 2011, Vol. 176, iss. 19, p. 1562-1567. DOI: 10.1016/j.mseb.2011.05.003;
2. **Plaipaitė-Nalivaiko, Rita**; Adlienė, Diana; Adlys, Gediminas Antanas. Electron beam induced modification of polymer-like carbon coatings//Acta Physica Polonica A. Warsaw : Polish Academy of Sciences. ISSN 0587-4246. 2013, vol. 124, no. 1, p. 871-873. DOI: 10.12693/APhysPolA.124.TEMP-871;
3. Adlienė, Diana; Griškoniš, Egidijus; Vaičiūnaitė, Neringa; **Plaipaitė-Nalivaiko, Rita**; Prosyčėvas, Igoris. Evaluation of new transparent tungsten containing nanocomposites for radiation protection screens//Radiation Protection Dosimetry. 2015, vol. 165, no. 1–4, p. 406–409. DOI:10.1093/rpd/ncv072.

### Kitų tarptautinių duomenų bazių leidiniuose

1. Antonovič, Valentin; Pundienė, Ina; Adlienė, Diana; Jakštas, Karolis; Laurikaitienė, Jurgita; **Plaipaitė-Nalivaiko, Rita**; Prosyčėvas, Igoris; Adlys, Gediminas; Raila, Saulius. Radiation impact on properties of nanostructured refractory concrete//Radiation Interaction with Material and Its Use in Technologies 2010: 3rd international conference, Kaunas, Lithuania. Kaunas: Technologija. ISSN 1822-508X. 2010, p. 390-393;
2. **Plaipaitė-Nalivaiko, Rita**; Meškauskas, Algimantas; Adlienė, Diana; Mačiulaitienė, Simona; Jotautis, Alvydas. Radiation impact on properties of layered PE/PA structures//Medical Physics in the Baltic States: proceedings of the 9th International Conference on Medical Physics, Kaunas, Lithuania. Kaunas : Technologija. ISSN 1822-5721. 2011, p. 119-123;
3. **Plaipaitė-Nalivaiko, Rita**; Adlienė, Diana. Investigation of radiation induced changes in PL type carbon coatings using FTIR spectroscopy//Radiation interaction with material and its use in technologies 2012: 4th international conference, Kaunas, Lithuania. Kaunas: Technologija. ISSN 1822-508X. 2012, p. 258-261;

4. Jakštas, Karolis; Prosyčėvas, Igoris; Adlienė, Diana; Laurikaitienė, Jurgita; **Plaipaitė-Nalivaiko, Rita**. Photon attenuation in polymer composites containing tungsten nanoparticles//Medical Physics in the Baltic States: proceedings of the 10th International Conference on Medical Physics, Kaunas, Lithuania. Kaunas: Technologija. ISSN 1822-5721. 2012, p. 105-108;
5. Jankauskaitė, Virginija; Griškonis, Egidijus; Lisauskaitė, Aistė; **Plaipaitė-Nalivaiko, Rita**; Kleveckas, Tadas. Silicone composites for X-ray protection//Medical Physics in the Baltic States: proceedings of the 11th international conference on medical physics, Kaunas, Lithuania. Kaunas: Technologija. ISSN 1822-5721. 2013, p. 173-177.

## INFORMACIJA APIE AUTORE

Vardas Pavardė Rita Plaipaitė-Nalivaiko  
 Gimimo data 1982 05 25  
 El. paštas rita.plaipaitė@gmail.com

### Išsilavinimas

2002 – 2006 m. KTU Fundamentaliųjų mokslų fakulteto Medžiagų mokslo bakalauras  
 2006 – 2008 m. KTU Fundamentaliųjų mokslų fakulteto Biofizikos magistras  
 2010 – 2015 m. KTU Matematikos ir gamtos mokslų fakulteto Fizikos doktorantūra

### Darbo patirtis

2007 m. – dabar Gamtos tyrimų centro Branduolinės geofizikos ir radioekologijos laboratorijos inžinierė  
 2015 m. – dabar Kauno technikos kolegijos lektorė

# **FORMATION AND MODIFICATION OF NANOSTRUCTURED COMPOSITE MATERIALS WITH ELECTRON AND PHOTON BEAMS**

## **ABSTRACT**

The dissertation “Formation and modification of nanostructured composite materials with electron and photon beams” (Physical Sciences, Physics – 02P) consists of the introduction, 3 chapters with conclusions, general conclusions, list of references consisting of 166 sources and a list of author’s publications. The doctoral dissertation contains 143 pages, 91 figure, and 13 tables.

In the introduction a brief research background introducing the actualities, problems and statements to defend are provided. The aim and the objectives to accomplish the aim, scientific novelty, and practical value of the performed research together with its approval which is based on author’s scientific publications are also presented.

The formulation of the main aim and tasks to accomplish the aim on the basis of the performed analysis of scientific literature is presented in the first chapter. It gives a brief review on the research and performed scientific investigations as well as highlights the unsolved problems related to the dissertation theme.

The second chapter describes materials and methods used for formation of polymer like a-C:H carbon coatings, silver/polymer nanocomposite thin films and W-Co nanoparticles and techniques for modification of polymer like a-C:H carbon coatings and thin composite films. A brief review is given on analytical equipment used for investigations of surface morphology, optical, mechanical and structural properties of experimental structures.

The third chapter presents experimental results related to the formation and modification of polymer like amorphous hydrogenated carbon coatings. It discusses modification and hardening of carbon structures after their irradiation with high energy electrons and photons, and radiation induced structural changes that in turn are directly linked to the coating’s surface morphology changes and influence physical and chemical properties of carbon coatings. There are also experimental results on formation of novel silver/polymer nanocomposite thin films with plasmonic properties provided and a method for electrochemical synthesis of W-Co alloy nanoparticles under continuous ultrasound interaction discussed. Detailed discussion of the obtained investigation results related to the surface morphology, optical and mechanical properties of the formed and modified structures is given also. According to the results of the performed analysis of polymer like a-C:H carbon coatings and silver/polymer nanocomposites characteristics, it is assumed that irradiation of experimental

structures with high-energy photons and/or electrons may lead to formation of coatings with controlled properties. Such coatings as well as W-Co nanoparticles will undoubtedly find applications in optoelectronic devices and radiation detectors for protection against environmental influences.

The conclusions state main results, obtained during the research of carbon coatings, silver/polymer nanocomposite thin films and nanocomposites containing W-Co alloy nanoparticles accomplishing the aim and objectives of this dissertation thesis. Literature references and author's scientific publications are presented at the end of the work.

UDK 539.216 (043.3)

SL 344. 2015-11-17. 2,5 leidyb. apsk. I. Tiražas 50 egz. Užsakymas 409.  
Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44029 Kaunas  
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas