

N_{ANO} S_{TUDIES}

21 / 22

S p e c i a l I s s u e

Tribute to Professor Alex Gerasimov

2021 – 2022

NANO STUDIES

21 / 22

Special Issue

Tribute to Professor Alex Gerasimov

2021 – 2022

Nano Studies, 2021 – 2022, 21 / 22

UDG [53 + 54 + 620.22] (051.2)
N – 21

Nano Studies is an annual scientific journal published in Georgia.

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

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

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

Summaries of all the articles of Nano Studies are referred in **Georgian Abstracts Journal** and **Caucasus Abstracts Journal of Nanoscience and Nanotechnology** and are accessible in Georgia's Central Institute for Scientific and Technical Information **Techinformi** databases: <https://techinformi.ge/qrij> and <https://cajnn.techinformi.ge/>.

Full-texts of articles published in Nano Studies are free-accessible at the journal's web-site: www.nanostudies.org

Publisher & Editor-in-Chief:	Levan Chkhartishvili
Executive Editor:	Tamar Berberashvili
Editors:	Tamar Chachibaia Levan Ichkitidze Ivane Murusidze
Address of Editorial Office:	Department of Engineering Physics Georgian Technical University Campus 4, Room 307 77 Merab Kostava Avenue Tbilisi, 0160, Georgia
E-mails:	chkharti2003@yahoo.com levanchkhartishvili@gtu.ge
Phone:	995 322 37 19 42
Mobile:	995 599 34 07 36

© Nano Studies 2022

Published on behalf of the Nano Studies

ISSN 1987 – 8826

CONTENTS

Professor Alex Gerasimov

Professor Alex B. Gerasimov (1936 – 2019): Long and great life in science

G. I. Japaridze, L. S. Chkhartishvili 7-22

Obtaining thin film semiconductor oxides by stimulated plasma
anodizing technology and their studying – *in Georgian*

A. Bibilashvili, N. Dolidze, Z. Jibuti 23-38

Study and application of radiation defects in
semiconductors and structures – *in Georgian*

N. Dolidze, A. Bibilashvili, Z. Jibuti 39-56

Mechanisms of diffusion processes in semiconductors – *in Georgian*

Z. Jibuti, A. Bibilashvili, N. Dolidze 57-62

Research Papers

Synthesis, characterization and evaluation of antibacterial properties of
Aloe vera / chondroitin sulfate / nanocellulose nanocomposite hydrogel

M. R. Mohammad Shafiee, P. Farsaiee Nejad, Z. Shams Ghahfarokhi 63-74

¹³⁷Cs radionuclide migration in soil of Georgian resorts
after 31 years from Chernobyl accident – *in Georgian*

N. Kuchava, P. Imnadze, I. Nikolaishvili, L. Chkhartishvili 75-82

Iron–nickel alloy additive effect on composite materials obtaining and properties – *in Georgian*

L. Rurua 83-90

Preparation of graphene oxide composites containing nanometals and oxides from graphite foil wastes and study of their biocidal activity

T. Dundua 91-110

Gold nanoparticles mediated tuning of thermo-optical parameters in gold nanoparticles doped cholesteric liquid crystal nanocomposite

**G. Petriashvili, L. Devadze, Ts. Zurabishvili, N. Sepashvili,
A. Chirakadze, T. Bukia, J. Markhulia, M. Areshidze,
L. Sharashidze, Sh. Akhobadze, E. Arveladze, G. Sanikidze 111-124**

Technology of terbium monotelluride nanofilms and their electrophysical and mechanical properties

Z. U. Jabua, A. V. Gigineishvili 125-128

Investigation of durability of geopolymer materials obtained using thermally modified clay rocks

**E. Shapakidze, M. Avaliani, M. Nadirashvili,
V. Maisuradze, I. Gejadze, T. Petriashvili, E. Khuchua 129-136**

Substrate temperature effect on Yb₅Sb₄ films mechanical strength – *in Russian*

Z. Jabua, V. Marchilashvili, A. Gigineishvili 137-140

Morphological changes in vapor grown Zn and ZnO nano- and microstructures

**A. Jishiashvili, Z. Shiolashvili, N. Makhatadze,
A. Chirakadze, V. Gobronidze, D. Jishiashvili 141-146**

Nanocomposite hydrogels and their application
for environmental remediation: In review

H. Kurama 147-162

Development of promising cathode materials
based on modified spinels for Li-ion accumulators

E. I. Kachibaia, T. V. Paikidze, R. A. Imnadze, Sh. S. Japaridze 163-166

Structure, morphology and thermal behavior of silver-
doped nanoparticles formed in $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ and LaCl_3 systems

O. Lavrynenko 167-176

Raman studies on carbon-containing phases in nanosized-
 ZrO_2/C and nanosized- $(\text{ZrC}, \text{ZrO}_2)/\text{C}$ composites

**A. Martiz, A. Farkas, Z. Karoly, F. P. Franguelli,
S. K. Samaniego, A. Menyhard, L. Kotai 177-186**

Ruby, sapphire, diamond: Breakthrough in scientific cognition – From
precious minerals to lasers, graphene, nanonanomaterials ... – *in Georgian*

M. Avaliani 187-222

Dosimetric monitoring of medical personnel radiation safety:
Radiation and Nuclear Medicine Center in Tbilisi – *in Georgian*

G. Shanidze 223-266

Technological method of increasing photosensitivity
in photochromic liquid crystal polymer films

**L. Devadze, G. Petriashvili, A. Chanishvili, Ts. Zurabishvili,
N. Sepashvili, K. Chubinidze, Sh. Akhobadze, N. Ponjavidze 267-276**

Mathematical model of technological process of manufacturing
thin films taking into account their anisotropy and heterogeneity

V. Gogichaishvili 277-286

Magnetic properties of nanopowder h-BN doped with Fe and Fe₃O₄ nanoclusters

**Sh. Makatsaria, Sh. Kekutia, J. Markhulia,
V. Mikelashvili, L. Chkhartishvili, R. Chedia 287-292**

Nanosorbents in purification of wastewater and
remediation of contaminated soil: A review

Ch. Ch. Aguomba, R. U. Duru, Ch. Obi, I. P. Okoye 293-308

C h r o n i c l e s

GTU nano 2021: Short chronicle and photo and screenshot gallery.
6th International Conference “Nanotechnology” in memory of
Professor Alex Gerasimov – initiator of GTU’s nanoconferences

M. Avaliani 309-322

Some of 2021 nanoforums: ANM, ICANM, IMS, GTU nano, and HMT – *in Georgian*

L. Chkhartishvili 323-332

T r i b u t e

In memoriam: Prof. Giorgi Tavadze (1945, January 1st – 2021, January 7th)

L. Chkhartishvili 333-344

**PROFESSOR ALEX B. GERASIMOV (1936 – 2019):
LONG AND GREAT LIFE IN SCIENCE**

G. I. Japaridze¹, L. S. Chkhartishvili²

¹ Georgian National Academy of Sciences
Department of Mathematics and Physics
Tbilisi, Georgia
giajaparidze@gmail.com

² Georgian Technical University
Department of Engineering Physics
Tbilisi, Georgia
levanchkhartishvili@gtu.ge

Accepted 2022 June 18

Abstract

The main milestones of the biography of Professor Alex B. Gerasimov, outstanding scientist, organizer of high-tech industry and educator of generations of researchers, is discussed.

Family

Alex (Alexei) Gerasimov was born on April 26, 1936 in Tbilisi, Georgia, in the family of Boris Gerasimov and Barbara Nemsadze.

His father Professor of Chemistry Boris (Borya) Alex Gerasimov (April 26, 1903 – June 7, 1993), a participant in the Great Patriotic War, worked for 62 years at the Georgian Agriculture Institute, where he was the Head of the Department of Analytical and Inorganic Chemistry for 27 years.

In young years Boris was excellent sportsman, active member of first Georgian sport union “Shewardeni”, one of the pioneers of basketball and light athletics in Georgia, participant and winner of the first championship of Georgia in basketball in 1924 (team “Sinatle”), and owner of the national record in javelin throw (1928). It is notable that his record maintained 20 years, till 1948.

Alex’s mother Barbara (Babo) Sergo Nemsadze (1905 – 1978), with higher education, worked at the Institute of Silk Production of Georgia and was a housewife after Alex’s birth dedicated the whole life to the family, to her son and later granddaughter Nana. As Alex’s school mates remember, aunt Babo (as they call her) was “mammy” for the whole class: looking after them, “solving problems” with teachers if somebody was not excellent in marks or behavior. In 1961 Alex married his fellow student and colleague Elene Japaridze. In 1963 their single daughter, afterwards prominent painter and designer, Nana was born.



Alex's father Boris Gerasimov in 1980th.



Babo, Borya and Nana in 1974.



Alex's daughter, painter Nana Gerasimova.

Grandfather Professor Alex F. Gerasimov (1885 – 1952) was born in Moscow, Russia. From 1899, rather young he became a student of the Physics and Mathematics Department of the Moscow University. However soon, in 1902, A. F. Gerasimov has been expelled from the university due to the participation in an illegal student organization. In 1902, he left Russia and continued his education in Switzerland, studying natural sciences at the University of Geneva. In Geneva, he met his future wife, Tamara Sakvarelidze at that time student at the University of Geneva, grandmother of Alex B. Gerasimov.



Prof. A. F. Gerasimov (1885 – 1952).

In 1905, A. F. Gerasimov started work in Russia as an assistant at the Laboratory of Inorganic Chemistry of the Kazan University. At Kazan University, he was Privatdozent (from 1910) and Professor (from 1919) of the Department of Chemistry. From 1930 to 1952, A. F. Gerasimov is Head of the Department of Physical and Colloidal Chemistry.

School years and sports

In 1943 – 1954, Alex studied at the Tbilisi 7th Secondary School for Boys, which he graduated with a gold medal. School years' main fields of activity for young Alex are preparing for science and sports.

At that time, Alex is intensively studying physics attending special classes at the Tbilisi Pioneers and Pupils Palace, where his first supervisors in physics became great pedagogs, Mr. Kote Totibadze and Mr. Tarasi Abzianidze. It is worth to note that many years later, in 2013, Alex Gerasimov discovered handwritten versions of Abzianidze's books about Newton's and Einstein's mechanics, became their editor and finally published them in single volume:

- T. Abzianidze. Criticism of Newton's Laws and Construction of Keplerian Ellipse. On Special and General Theories of Relativity by Einstein. Editor A. B. Gerasimov, 2016, Tbilisi, Intellect Publishing, 192 pp.

In this way Alex Gerasimov had paid tribute to his beloved teacher.



**Tbilisi Palace of
Pioneers and Pupils.**



**Tbilisi State University
basketball team.**



**1958, Bakuriani. Kahka Tskhovrebadze, Alex Gerasimov
and Gogita Eristavi. Together with classmate girls.**

Alex Gerasimov was a highly promising young sportsman. In 1951 – 1958 while still a schoolboy and then a university student, he was a member of the junior and then the men's basketball teams of Georgia. In 1952, as a member of the junior team he became champion of the Spartakiad of Peoples of the USSR. Tennis was also his hobby. The spirit of a true sportsman followed Alex Gerasimov throughout his life.

At Tbilisi State University

In 1954 – 1959, Alex Gerasimov studied at the Faculty of Physics of Tbilisi State University (TSU) and completed his MSc in Physics with specialty Solid State Physics. In 1959 – 1962, he is a PhD Student, i.e. Aspirant, at the TSU Department of Solid State Physics under the supervision of Prof. Iona Mirtskhulava, the Department Chair. In 1962 – 1965, he held a Junior Scientist position at the same Department.



Tbilisi State University. Faculty of Physics was located in Campus 2.



Prof. Iona Mirtskhulava.

In Leningrad

In frames of a fellowship program, Alex Gerasimov worked (1962 – 1974) in the Laboratory of Non-Equilibrium Phenomena of the Leningrad (St.-Petersburg), Russia, A. I. Ioffe Physical-Technical Institute, the USSR largest institution for research in solid state physics and microtechnologies, under the leadership of Prof. Solomon M. Rivkin, the Laboratory Head.



A. I. Ioffe Physical-Technical Institute.



Prof. Solomon M. Rivkin.



1964, Leningrad. Nodar Chelidze, Nugzar Dolidze and Alex Gerasimov.



Leningrad. Ilya Yaroshetskij and Alex Gerasimov.

Tbilisi Research Institute for Physics of Semiconducting Devices

In 1965 – 1976, Alex Gerasimov worked at the Tbilisi Research Institute for Physics of Semiconducting Devices.¹ The Director of the Institute at that time was Professor I. Mirtskhulava and it was his initiative to establish in the institute the Laboratory to study the influence of radiation on semiconductors and semiconducting devices and to make Alex B. Gerasimov the first chief of this laboratory.

¹ Since 1970, the Research Institute “Mion” and since 1976, the Scientific-Research Institute “Mion” with Factory.



In Laboratory of Semiconducting Technologies (Tbilisi Research Institute for Physics of Semiconducting Devices): Alexander Basman, Nugzar Dolidze, Alex Gerasimov and Niko Kakhidze.



Laboratory team together with colleagues from Leningrad: Alexander Basman, Nugzar Dolidze, Marina Mtskhvetadze, Sergei Abagian, Alex Gerasimov, B. M. Konovalenko (sitting), [unknown], Alexandre Davituri, Niko Kakhidze and Levan Jukharidze.



1966, Tbilisi. Research Institute for Physics of Semiconducting Devices – “Mion”. First members of Laboratory headed by Alex Gerasimov. From left: Alex Gerasimov, Nugzar Dolidze, Ekaterina Safina, Gogita Eristavi, Nodar Chelidze and Niko Kakhidze.



Nugzar Dolidze, Alex Gerasimov and Niko Kakhidze.

Back to TSU: Chair of Semiconductor Microelectronics

By the initiative of Academician Irakli Gverdsiteli in 1980 at the TSU has been established a new research and academic unit, Department of Semiconductor Microelectronics. Alex B. Gerasimov from the very beginning became the Professor at this unit, and from 1982, by the recommendation of Acad. I. Gverdsiteli, he became the Chair of this Department and the Head of the Scientific-Research Laboratory of Physical Foundations of Semiconductor Microelectronics (from 1983). He led them until 2006.



Acad. Irakli Gverdsiteli.



Taniel Abashidze, Sergo Nodia, Zurab Jibuti, Alex Gerasimov, Zurab Gogua and Merab Pkhakadze.



Scientific-Research Laboratory of Physical Foundations of Semiconductor Microelectronics at Department of Semiconductor Microelectronics (TSU) in 1985.



Merab Pkhakadze, Alex Gerasimov, Zurab Gogua and Zurab Jibuti.



Zurab Jibuti, Alex Gerasimov and Zurab Gogua.



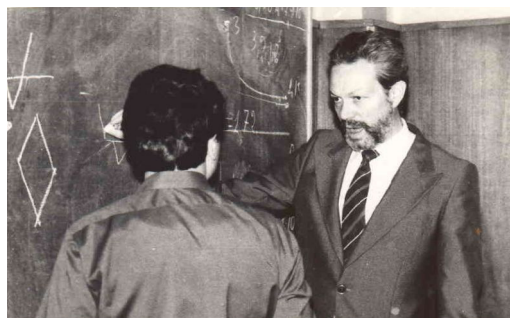
Taniel Abashidze, Sergo Nodia, Zurab Jibuti, Alex Gerasimov, Zurab Gogua and Merab Pkhakadze.



Zurab Jibuti, Alex Gerasimov and Merab Pkhakadze.



Alex Gerasimov, Zurab Gogua and Zurab Jibuti.



Zurab Jibuti and Alex Gerasimov.

It was very productive period of Gerasimov's scientific activity: time for summarizing many results accumulated in past years; preparing books and lecture courses for students; starting work in nanophysics and nanotechnology and developing his own view on nano-scale phenomena; publishing more than 130 research papers and 2 monographs, obtaining up to 10 invention patents; etc.

In 1998, the International Committee on Scientific Discoveries recognized Alex Gerasimov's work "Exoelectronic emission of solids" as a scientific discovery.

"Mion"

Alex Gerasimov has been involved in the materials research for about 60 years working not only in the academia, but also in microelectronic industry of the former Soviet Union. In 1976 – 1980 and 1980 – 1982, he was Deputy Director for Science of the Scientific-Research Institute "Mion" with Factory and Chief Engineer of the Industrial-Scientific Association "Mion", respectively; Head of Laboratory and Head of Department of the Scientific-Research Institute "Mion" with Factory.



**Industrial-Scientific
Association "Mion". Campus 1.**



**Leader of Georgian SSR Eduard
Shevardnadze in "Mion".**



**"Mion". Alex Gerasimov, Avtandil (Dili)
Tsertsvadze, Leila Berdzenishvili, Marina
Imerlishvili and Alisa Bastatskaya.**

Liquid Light Inc

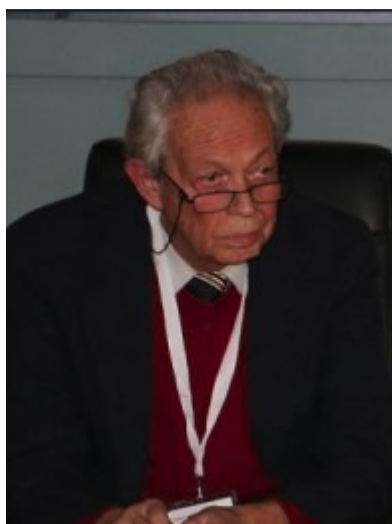
In 2006 – 2010, Alex Gerasimov was Scientific Director of the Liquid Light Inc. (Seattle, USA) Representative Office in Georgia named as Gerasimov Research Laboratory worked on novel thin film technologies.



Gerasimov Research Laboratory.

Georgian Technical University

In 2010, Alex Gerasimov joined the Georgian Technical University (GTU). Until the end of his life (2019), he was a Professor of the Department of Engineering Physics, Faculty of Informatics and Control Systems, GTU.



**Prof. Alex Gerasimov
at GTU (2018).**

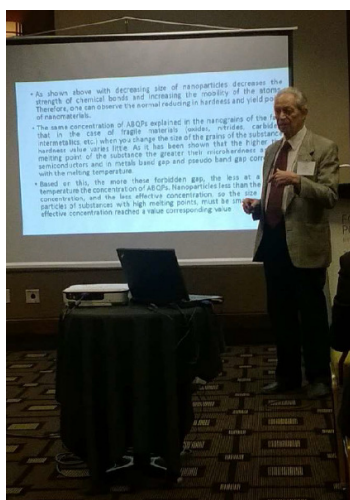
At the GTU, Prof. Alex Gerasimov led several important courses of lectures: General Physics, Low-Temperature Semiconductor Technology, New Physical Foundations of Molecular-Potential Theory, Nanophysics and Nanotechnology, etc.

He combined such a rich pedagogical activity with the continuation of research. The three university scientific-research grant projects that were carried out under his leadership in these years are worth mentioning:

- “Determination of Nature of Dependency of Nanoparticles’ Properties on Their Sizes” (2011). The posed problem was solved in the frames of the Gerasimov’s Molecular-Potential Theory.
- “Reduction of Cost of Si Photocells Production Technology” (2013 – 2014). Project realization yielded in designing and constructing of the device for effective light exposing silicon films.
- “Creation of Test Heater Model with Maximum Performance Efficiency” (2016). A hypothesis was proposed that the heater, as a quasiclosed physical system, allows inflow of energy released during exothermic reactions associated with certain changes in chemical bonding in the working body material.

Recognition

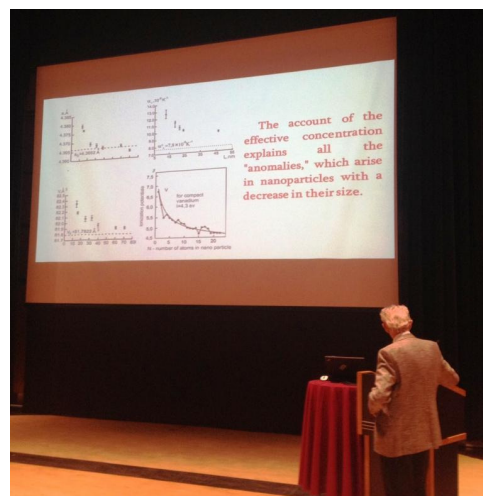
Gerasimov’s Electron-Potential Theory of Substance, previously called as Molecular-Potential Theory, has gained its recognition at ICANMs (International Conferences & Exhibitions on Nano & Advanced Materials), the too representative world nanoforums annually held in Canada. He delivered Invited Lectures at 5th (2017 August 7 – 9, Toronto) and 6th (2018 August 6 – 8, Quebec-City) ICANMs.



At ICANM 2017.



Prof. Alex Gerasimov
in Quebec-City,
Canada (2018).



At ICANM 2018.

Proceedings of ICANMs are published by the IAEMM (International Academy of Energy, Minerals and Materials). Three papers by A. Gerasimov are published in these Proceedings:

- A. Gerasimov. The role of chemical bonds in nanophysics and nanotechnology. In: Proc. 5th ICANM, 2017, Toronto, IAEMM, 95-103. – *Invited Lecture*
- A. Gerasimov, D. Buachidze, K. Gorgadze, G. Kvesitadze, M. Metonidze, T. Sadunishvili, M. Vepkhvadze. Role of chemical bonds in the physical mechanism of heat capacity of nanomaterials. In: Proc. 6th ICANM, 2018, Quebec-City, IAEMM, 39-42.
- A. Gerasimov. Crisis in modern physics and nanotechnology. In: Proc. 6th ICANM, 2018, Quebec-City, IAEMM, 93-105. – *Invited Lecture*

Besides two more oral presentations were done:

- A. Gerasimov, G. Chiradze, M. Vepkhvadze, K. Gorgadze. New mechanism of “anomalies” of phenomena associated with atoms’ displacements in nanomaterials. – *ICANM 2017*
- A. Gerasimov. The new mechanism of heat capacity and heat conductivity of nanomaterials. – *ICANM 2018*

Scientific legacy

Scope of scientific interests of Alex Gerasimov was too wide. It included: solid state physics, semiconductors, microelectronics, nanophysics and nanotechnology, radiation physics, etc. In his last years, Alex Gerasimov intensively developed own Molecular-Potential Theory (or Electron-Potential Theory of Substance).

In total, Alex Gerasimov (co)authored about 250 published scientific works. Among them are four monographs:

- A. Gerasimov. Low Temperature Technology Fabrication of Semiconductor Devices. 2005, Tbilisi, TSU.
- A. Gerasimov. Introduction to Nanotechnology. 2009, Tbilisi, GTU.
- A. Gerasimov, M. Vepkhvadze. A New Mechanism for Dependence of Properties of Nanoparticles on Their Size. 2017, Tbilisi, Nekeri.
- A. Gerasimov. Physical Basis of Molecular-Potential Theory. 2018, Tbilisi, Nekeri.

He participated in around 50 conferences and obtained around 10 invention patents. Alex Gerasimov is author of the scientific discovery: “Exoelectronic Emission of Solids” recognized by the International Committee on Scientific Discoveries in 1998.

Alex Gerasimov led number of research grants projects financed by American Physical Society (1993), Science and Technology Department of Georgia (1996 – 1997 and 2005), Georgian National Scientific Foundation (2008), Georgian Technical University (2011, 2013 – 2014 and 2016), etc.

Alex Gerasimov obtained scientific degrees of Candidate (1975) and Doctor of Physical-Mathematical Sciences (1988) in Solid State Physics at the Tbilisi State University.

He was a member of several academic bodies: Academy of Natural Sciences of Georgia, Academy of Engineering of Georgia, Scientific Council on Physics and Chemistry of Semiconductors at the USSR Academy of Sciences, USSR Methodology Council on Teaching Microelectronics (since 1985, several All-Soviet Union educational-methodological programs have been developed with Gerasimov’s co-authorship), etc.

During his work at TSU and GTU, Prof. Alex Gerasimov rose several generations of physicists, up to 25 candidate and doctoral dissertations were completed under his supervision.

In 2005, Alex Gerasimov’s scientific-pedagogical work was recognized with the Academician Ilia Vekua Award of the National Academy of Sciences of Georgia.

Georgian Nano Techs

After 1st Georgian Nano Tech held in 2010, Prof. Alex Gerasimov initiated that the next nanoconferences in Georgia be held by the Georgian Technical University regularly, every two years.

Since the 2nd International Conference “Nanotechnologies” (Nano – 2012) was planned practically in the same period as jubilee conference dedicated to the GTU 90th anniversary, it was decided that Nano – 2012 would be held within the framework of this multidisciplinary international scientific forum – as its one of the sections. Alex Gerasimov was Chairman of the Nano – 2012 Program Committee.



**Nano – 2012: Discussion after presentation,
Alex Gerasimov and Ilia Lomidze.**



**Nano – 2014: Alex
Gerasimov at registration.**



**Nano – 2014 Poster Session:
Levan Chkhartishvili
and Alex Gerasimov.**



**Nano – 2016 organizers:
Alex Gerasimov and
Levan Chkhartishvili.**



**Nano – 2016 Plenary
Session Chair:
Alex Gerasimov.**



**Nano – 2018 International Scientific
Committee Vice-Chairmen: Zurab
Gasitashvili and Alex Gerasimov.**



**Nano – 2018 Certificate of Participation
signed by National Organizing
Committee Chairman Alex Gerasimov.**

At Nano – 2014, 2016 and 2018, Alex Gerasimov was a Vice-Chairman of the International Scientific Committee and Chairman of the National Organizing Committee. GTU's series of Georgian Nano Techs initiated and organized by Prof. Gerasimov attracted researchers from many leading scientific centers of the world and Georgia and played a significant role in the development of nanoscience and nanotechnology.

Social activities

Alex Gerasimov was distinguished by his active public position. In 1997 – 2003, Alex Gerasimov was the Advisor of President of Georgia on National Minority Issues and Ethnic Relations. From 1993 he was Vice-President of the International Committee of Public Diplomacy, as well as a Member of the 1995 Georgia Constitutional Commission.



**At meeting of President of Georgia
Eduard Shevardnadze with
President of Ukraine Leonid Kuchma.**

Alex Gerasimov's activities in academia, industry and public relations were recognized by state awards: Order of Badge of Honor, Conscientious and Valorous Labor Medals.

In the last years of his life, after a great personal tragedy – the death of his daughter – Alex Gerasimov became a deeply religious Christian. Over the years, he was a member of the board of the International Center for Christian Research under the Georgian Orthodox Church. In 2012, with his excellent lecture “Orthodox Teaching and Science”, the Center's regular scientific seminar “National Identity in the Context of Human Values” was launched. He led the theme “Faith and Science” until the end of his life. Alex's active participation in international seminars and symposia organized by the Center and his unique personal charm significantly contributed to the success of the overall work.

Outside of work

According to his CV, Alex Gerasimov's hobbies were basketball, tennis, painting and philosophy.



**Colleagues of Gerasimov's Department
at “Mion” on excursion to Nikortsminda.**



**Colleagues of “Mion” on
excursion to Samshvilde.**



Chargali: Nana Alania, Galina Offengaim, Nugzar Dolidze, Nana Gerasimova and Alex Gerasimov. To play football at Aragvi riverside.



Zurab Gogua, Zurab Jibuti and Alex Gerasimov. When already working separately and had not seen each other for long time.



Alex Gerasimov and Sergej Maksimenko at Nano – 2016 banquet.

GTU nano 2021

Alex B. Gerasimov passed away on May 3, 2019. With his death, Georgian science suffered a heavy loss.

Georgian Technical University held 6th International Conference “Nanotechnology” (GTU nano 2021) in memory of Professor Alex Gerasimov, initiator of GTU’s nanoconferences.

The virtual meeting was opened by Prof. Zurab Gasitashvili, Vice-Rector for Science of the Georgian Technical University and Vice-Chairman of the International Scientific Committee of the GTU nano 2021. In his speech he emphasized:

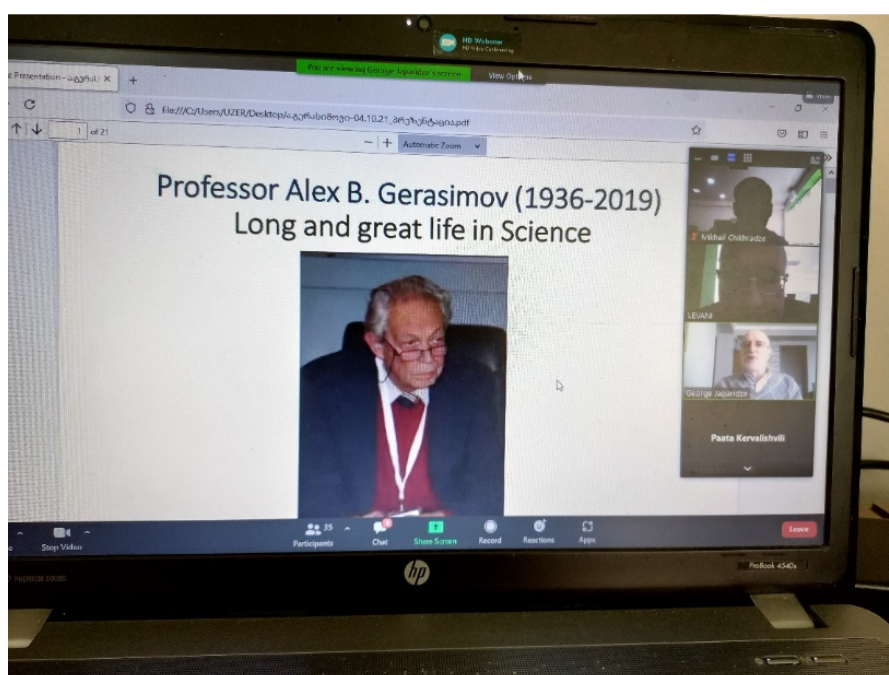
“We hope that at this GTU’s conference the main directions of future nano-research will be determined and the discussion held here will give a significant impact to mutually beneficial cooperation between universities and research centers of different countries in the development of new nanotechnologies. Professors and researchers in the field of nanotechnology of the GTU are ready to actively participate in the fruitful work of the conference. The 6th International

Conference is dedicated to the blessed memory of the Professor of our university – Alex Gerasimov. Professor Gerasimov as scientist, teacher, and organizer of production significantly contributed in development of nanotechnology and nanophysics, training of young personnel, and construction of the electronic industry in Georgia. He initiated the transfer of nanoconferences to GTU and afterwards made a lot of efforts for their successful implementation.”



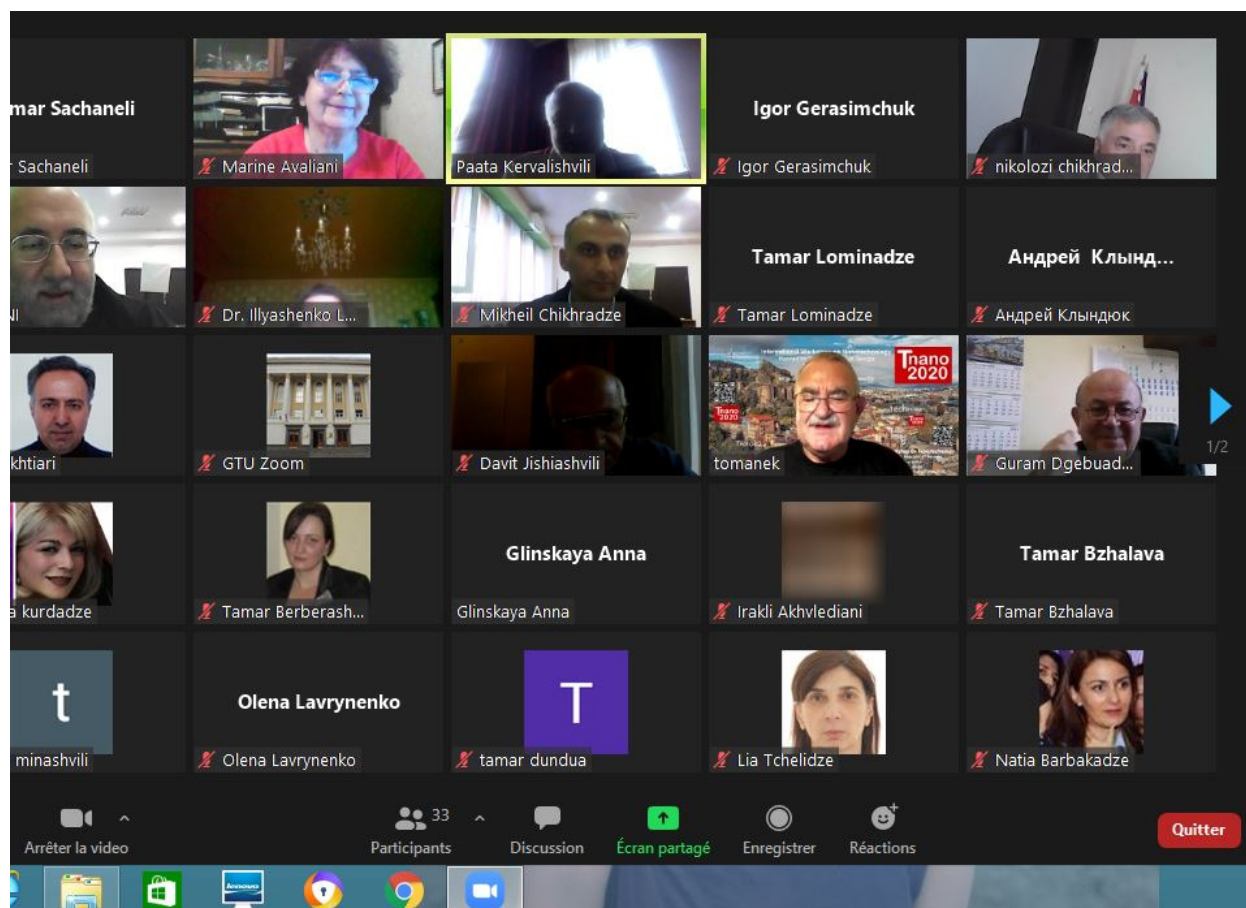
**Prof. Zurab Gasitashvili's
Opening Speech.**

Regarding other important points of the Conference, as Prof. Zurab Gasitashvili noted, the sessions' program included 65 invited, oral and poster presentations. Organizers of this meeting were honored that 40 leading scientists from 21 countries have agreed to join the conference International Scientific Committee – many thanks to all of them for their assistance and contribution.



**Invited Lecture by Prof. George I. Japaridze
devoted to Prof. Alex Gerasimov's life in science.**

Life path and scientific works of Alex Gerasimov was presented by Professor George Japaridze (Ilia State University, Tbilisi, Georgia) in his Invited Lecture: “Professor Alex B. Gerasimov (1936 – 2019). Long and great life in science”.



Screenshot of one of moments
of GTU nano 2021 virtual meeting.

Prospects for Gerasimov’s molecular-potential approach to nanotechnology were presented by Prof. Levan Chkhartishvili (Georgian Technical University, Tbilisi, Georgia).

In analogy with well-known “Molecular-Kinetic Theory”, Alex Gerasimov called his approach to the nanotechnology as “Molecular-Potential Theory” (later called as “Electron-Potential Theory of Substance”). Actually, it is not a theory, but a powerful semiempirical method allowing a quite good general description of the complex of physical properties of substances, in particular, nanomaterials. Below, key issues of the approach are briefly formulated.

According to the Gerasimov’s molecular-potential approach, all the properties of a substance, which is a bounded system of atoms, are determined by the chemical bonds between constituent atoms, i.e. are valence electrons in bonding or anti-bonding states. In the equilibrium, all the valence electrons are in bonding states. But, under various external influences part of them transits into the anti-bonding states. It changes the system properties. This statement means not only thermal (heating), but all the possible types of influence, e.g. irradiation with light of relevant wavelength.

In nanomaterials, ratio of numbers of surface and bulk atoms strongly exceeds that for macroscopic specimen of same material. Accordingly, because of breaking chemical bonds in nanomaterials are palpably weakened. This explains changes in materials' properties at increasing in their dispersity, e.g. lowering of melting point in nanomaterials.

As for the validity limits, for Gerasimov's molecular-potential approach, they should be defined in the near future.

**სტიმულირებული პლაზმური ანოდირების ტექნოლოგიით
ლითონებისა და ნახევარგამტარების თხელი
ოქსიდური ფირების მიღება და მათი გამოკვლევა**

ა. ბიბილაშვილი, ნ. დოლიძე, ზ. ჯიბუტი

ი. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
თბილისი, საქართველო
სსიპ მიკრო- და ნანოელექტრონიკის ინსტიტუტი
თბილისი, საქართველო
amiran.bibilashvili@tsu.ge

მიღებულია 2022 წლის 13 ივნისს

ანოტაცია

შრომა ეძღვნება პროფესორ ალექსი გერასიმოვისა და მისი კოლეგების მიერ თხელი ოქსიდური ფირების სტიმულირებული პლაზმური ანოდირებით მიღების ტექნოლოგიის შემუშავებასა და მათი ფიზიკური თვისებების გამოკვლევას. განხილულია ლითონებისა და ნახევარგამტარების ოქსიდური ფირების მიღების დაბალტემპერატურული მეთოდები, რომლებიც მყარსხეულოვან კატალიზატორსა (იშვიათმიწა ლითონები) და ულტრაიისფერ სინათლეს იყენებს. შესწავლილია მიღებული ოქსიდების ელექტროფიზიკური, ოპტიკური და დიელექტრიკული თვისებები. შემოთავაზებულია პლაზმური ანოდირების პროცესში მყარსხეულოვანი კატალიზატორისა და ულტრაიისფერი სინათლის მოქმედებით სტიმულირებული პლაზმური ანოდირების პროცესის ფიზიკური მექანიზმი. ნაჩვენებია, რომ მყარსხეულოვანი კატალიზური პლაზმური ანოდირების პროცესის წარსამართად გადამწყვეტია კატალიზატორის სპეციალური თვისებები – დაბალენერგეტიკული შეუვსებელი ელექტრონული ორბიტალების არსებობა და, დასაჟანგ მასალასთან შედარებით, დაბალი ელექტროუარყოფითობა. ულტრაიისფერი სინათლის დასხივებით სტიმულირებისას ელექტრონების დამატებითი რაოდენობა გადადის დამაკავშირებელი ენერგეტიკული ზონიდან ანტიდამაკავშირებელში, რაც ასუსტებს ქიმიურ ბმებს დასაჟანგ მასალაში და აადვილებს მასში ატომების გადაადგილებას. დადგენილია სტიმულირებული პლაზმური ანოდირების პროცესის ოპტიმალური ტექნოლოგიური რეჟიმები. განხილულია ასეთი ტექნოლოგიით მიღებული ოქსიდური ფირების ინტეგრალური მიკროსტრუქტურების შესაქმნელად გამოყენების შესაძლებლობა.

1. შესავალი

მიკრო- და ნანოელექტრონიკა მეცნიერებისა და ტექნიკის ერთერთი ყველაზე დინამიკურად მზარდი და პერსპექტიული მიმართულებებია. მიკროელექტრონიკასთან არის დაკავშირებული მეცნიერებათა ფართო წრის განვითარება და მაღალი შედეგები. მე-20 საუკუნის ყველაზე დიდ მიღწევად ითვლება ინტეგრალური მიკროსტრუქტურების (იმს) შექმნა, რომლის გამოყენებამაც მოიცვა ადამიანის მოღვაწეობის ყველა სფერო

სამზარეულოდან კოსმოსამდე და განსაზღვრა სამეცნიერო-ტექნიკური პროგრესი. იმს-ების გეომეტრიული ზომების შემცირებით და მათ წარმოებაში ახალი მაღალტექნოლოგიური პროცესების დანერგვით ანუ მიკროზომიდან ნანოზომამდე გადასვლით 21-ე საუკუნეში ამ პროგრესის ტემპები კიდევ უფრო გაიზრდება.

მიკრო- და ნანოელექტრონული ხელსაწყოების ძირითად შემადგენელ ელემენტებს ნახევარგამტარები და დიელექტრიკები წარმოადგენს. დიელექტრიკების მიმართ წაყენებულია მკაცრი მოთხოვნები: (1) ისინი უნდა იყოს ზეთხელი (50 – 80 ნმ); (2) მათ უნდა ახასიათებდეს გარღვევის მაღალი ძაბვა; (3) უნდა ჰქონდეს დიდი დიელექტრიკული შეღწევადობა; (4) პრაქტიკულად არ უნდა შეიცავდეს მინარევებს და ა.შ. ნახევარგამტარები გამოიყენება ფუძემშრედ, რომელშიც დიფუზიით უნდა იქნას შექმნილი სხვადასხვა ტიპის უბნები. ფუძემშრეები ძირითადად მზადდება სილიციუმისა Si, როგორც იაფი და კარგად შესწავლილი, და გალიუმის არსენიდისაგან GaAs, როგორც დიდი ძვრადობის მუხტის მატარებლების შემცველი, მასალებისაგან.

დიფუზიური უბნებისა და დიელექტრიკული ფირების მიღების სტანდარტული ტექნოლოგია მაღალტემპერატურულია (Si-ისა და GaAs-ის ფუძემშრეებისათვის, შესაბამისად, 1400 და 700 კ). რა დროსაც ფუძემშრის სტრუქტურა იშლება. მაღალ ტემპერატურაზე დიელექტრიკში ასევე მიმდინარეობს არასასურველი მინარევების დიფუზია, ფორმირებული დიფუზიური უბნების განთხმა, მასალის ფორიანობის ზრდა, დიელექტრიკული ფენის ფუძემშრესთან ადგეზიის გაუარესება და ა.შ. ყოველივე ეს უარყოფითად მოქმედებს დიელექტრიკული მასალისა და, საბოლოო ჯამში, მასზე შექმნილი იმს-ების პარამეტრებზე.

ოქსიდური ფირების ფორმირების დაბალტემპერატურული ტექნოლოგიური პროცესების გამოყენებით მინიმუმამდე დადის ან თითქმის გამოირიცხება ზემოთ ჩამოთვლილი არასასურველი ეფექტები. მაშასადამე, არამხოლოდ დიელექტრიკის გვარობა, არამედ მისი მიღების ტემპერატურის შემცირებაც გადამწყვეტი ფაქტორებია იმს-ებისა და მიკრო- და ნანოხელსაწყოების დამზადებისას.

აუცილებელია ზემოთ მოყვანილი ფაქტორების გათვალისწინებით შემუშავდეს ისეთი ტექნოლოგია, რომელიც იქნება დაბალტემპერატურული და საშუალებას მოგვცემს მივიღოთ ნანოსისქის მაღალი ხარისხის ოქსიდები. ასეთ მოთხოვნებს კარგად პასუხობს პლაზმური ანოდირება. ამ ტექნოლოგიის არსი ისაა, რომ ჟანგბადშემცველ პლაზმაში განთავსებულ ნიმუშზე მოდებული, პლაზმის მიმართ დადებითი, ძაბვით მიმდინარეობს ჟანგბადის უარყოფითი იონების მიგრაცია ნიმუშში და შედეგად ოქსიდური ფირის ფორმირება. სილიციუმის შემთხვევაში პლაზმური ანოდირების პროცესი ტარდება ვაკუუმში შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე (~ 673 კ) და კარგადაა თავსებადი იმს-ების სხვა ელემენტების ფორმირების პროცესებთან. მაგრამ ამ პროცესის ეფექტურობა უადრესად დაბალია (~1%), რაც გამოიხატება ფორმირების ძალიან დაბალ სიჩქარეში (~3 Å/წთ) [1].

მიღებული ოქსიდის ფირის ბომბარდირება პლაზმის იონებით აზიანებს მის ზედაპირს. GaAs-ზე საკუთარი ოქსიდის ფორმირებისას კი არათანაბარი სისქის ფირი მიიღება. ყოველივე ამით არის განპირობებული ის ფაქტი, რომ GaAs-ზე ვერ მიიღება ველის ტრანზისტორი იზოლირებული ჩამკვეთით. ამიტომაც ვერ ჰპოვა პლაზმური ანოდირების მეთოდმა ფართო გამოყენება ოქსიდების მიღების ტექნოლოგიებში.

პლაზმური ანოდირების აღნიშნული ნაკლოვანი მხარეების გამოსასწორებლად ჩვენ მიერ პირველად იქნა შემუშავებული (ა) Si-ის ფუძემშრეზე კატალიზური სტიმულირებული პლაზმური ანოდირებისა და (ბ) GaAs-ზე სტიმულირებულ

პლაზმურ ანოდირებასთან თანდართული ულტრაიისფერი (უი) დასხივების მეთოდები. სტიმულირებული პლაზმური ანოდირების მეთოდი გამორიცხავს ყველა ზემოთ ჩამოთვლილ ნაკლოვანებას. პროცესის ტემპერატურა მცირდება 550 კ-მდე, ეფექტურობა კი დაახლოებით ორი რიგით იზრდება, ჩქარდება ფირის ფორმირების პროცესიც, უმჯობესდება მიღებული ოქსიდების ელექტროფიზიკური და დიელექტრიკული პარამეტრები, რის შედეგადაც ისინი გამოსადეგი ხდება Si-ისა და GaAs-ის ტექნოლოგიებში იმს-ების ელემენტების ფორმირებისათვის.

შრომებში [2 – 4] მოყვანილია ლითონური და ნახევარგამტარული მასალების ისეთი დაბალტემპერატურული კატალიზური პლაზმური ანოდირების შედეგები, სადაც კატალიზატორად ცირკონიუმის ორჟანგი ZrO_2 იყო გამოყენებული. მაგრამ ყველა ავტორი აღნიშნავდა, რომ პროცესის დასრულების შემდეგ ZrO_2 -ის ფირის დასაჟანგი მასალის (დმ) ზედაპირიდან მოცილების პრობლემა არ იყო გადაწყვეტილი. გარდა ამისა, ამ შრომებში არ იყო მოცემული კატალიზური პლაზმური ანოდირების ფიზიკური მექანიზმი ამ მიზნით ZrO_2 -ის გამოყენებისას.

წინამდებარე სტატიაში წარმოდგენილია ლითონებსა და ნახევარგამტარებში სტიმულირებული პლაზმური ანოდირების კვლევის შედეგები და ოქსიდის ფორმირების ეფექტურობისა და სიჩქარის ამაღლების მექანიზმები. სტიმულირება ხორციელდებოდა ან დმ-ის ზედაპირზე დაფენილი კატალიზატორით, რომელიც იშვიათმიწა ლითონის (იმლ) თხელ ოქსიდურ ფენას წარმოადგენდა [5 – 7], ანდა – პლაზმური ანოდირების პროცესში უი-სინათლის დასხივებით [8].

2. ექსპერიმენტის მეთოდика

ექსპერიმენტში ფუძემრეებად გამოიყენებოდა n- და p-ტიპის სილიციუმის ფირები სისქით 350 მკმ და კუთრი წინაღობით 4.5 და 10 ომი·სმ, შესაბამისად, და n-ტიპის გალიუმის არსენიდის ეპიტაქსიური ფირები მუხტის ძირითადი მატარებლების კონცენტრაციით $2 \cdot 10^{17} \text{ სმ}^{-3}$. ყველა მათგანისათვის ზედაპირის ორიენტაცია იყო (100) და ისინი მუშავდებოდა მე-14 კლასის სისუფთავემდე. გამოიყენებოდა მონოკრისტალური სილიციუმის კარბიდის 6H-SiC ფირებიც დონორებისა და აქცეპტორების კონცენტრაციათა სხვაობით $N_D - N_A \approx 10^{18} \text{ სმ}^{-3}$ და ზედაპირის ორიენტაციით (0001). ტექნოლოგიური პროცესების ჩატარებამდე ფუძემრეების ზედაპირები სუფთავდებოდა სტანდარტული ქიმიური მეთოდებით. სილიციუმზე Al_2O_3 -ის ოქსიდური ფირის ფორმირების მიზნით 423 კ ტემპერატურაზე ვაკუუმურ-რეზისტული მეთოდით ეფინებოდა Al-ის ფირი. კატალიზატორის (Y, Sm, Yb) თხელი უწყვეტი ფენა ეფინებოდა ელექტრონულ-სხივური მეთოდით ვაკუუმში ფუძემრის ტემპერატურაზე 373 კ.

პროცესის დასრულების შემდეგ მიღებულ ნახევარგამტარი-ოქსიდი-კატალიზატორი სტრუქტურებს ადვილად – ქიმიურად შორდება კატალიზატორი ანუ იშვიათმიწა ლითონის ოქსიდი, მის ქვემოთ ფორმირებული ლითონის ან ნახევარგამტარის ოქსიდისა და სილიციუმის ფირის დაზიანების გარეშე.

GaAs-ზე პლაზმური ანოდირების პროცესში ფოტონებით დასხივებისას უი-სინათლის ფოტონის მაქსიმალური ენერგია 5 ევ-ს შეადგენდა, რაც აზიანებდა დმ-ის ზედაპირს.

ფორმირებული ოქსიდების ფუძეზე მიღებულ იქნა ლითონი-ოქსიდი-ნახევარგამტარი (ლონ) სტრუქტურები მათზე ალუმინის საკონტაქტო წერტილების

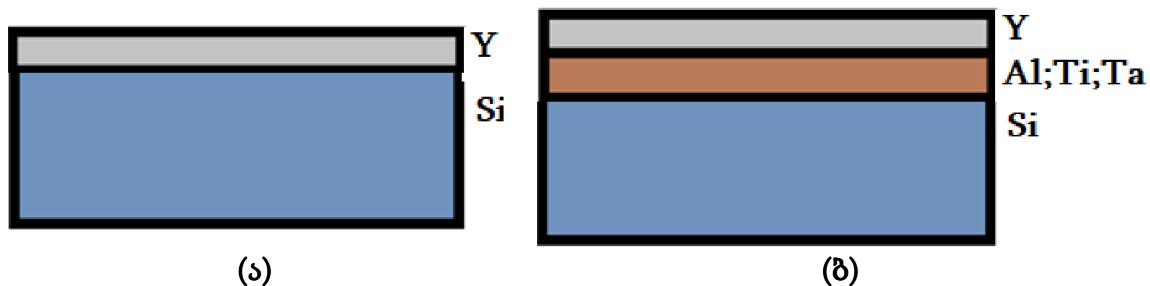
დაფენით. ამ სტრუქტურების პარამეტრების შესწავლა წარიმართა ოპტიკური მეთოდებით, ოქე-სპექტროსკოპიითა და მაღალსიხშირული ვოლტფარადული მახასიათებლების ანალიზით.

3. ოქსიდური ფირების ფორმირება

3.1. კატალიზური პლაზმური ანოდირება

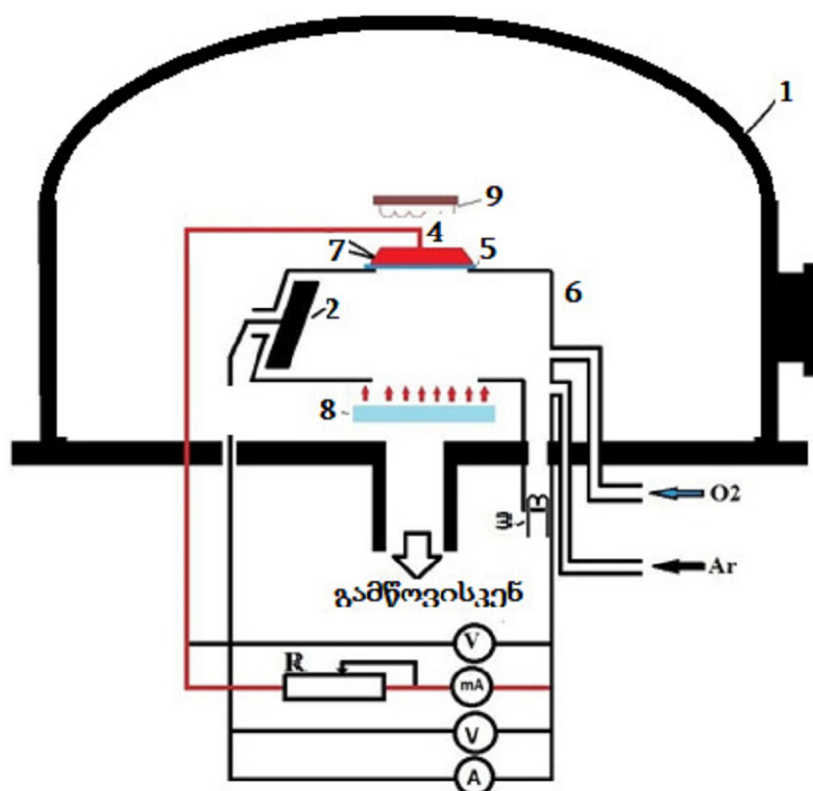
ოქსიდური ფენების ფორმირებამდე ტარდებოდა Si-ის ფუძემრეების ზედაპირების სტანდარტული ქიმიური დამუშავება, რადგანაც, გაუწყვილებელი ქიმიური ბმების არსებობის გამო, ყოველთვისაა შესაძლებელი ატმოსფეროდან მათზე მოხვდეს ცხიმოვანი ნივთიერებები (ზეთები) და სხვადასხვა ქიმიური ელემენტები, რომლებიც ზედაპირზე „საკუთარ ჟანგებს“ წარმოქმნის.

შემდეგ ნიმუში თავსდებოდა ვაკუუმურ დანადგარში და, როდესაც საჭირო იყო Si-SiO₂ სტრუქტურის მიღება, მაშინ Si-ის ზედაპირზე ელექტრონულ-სხივური მეთოდით 10⁻⁶ მმ ვწყ. სვ. წნევასა და 320 კ ტემპერატურაზე ეფინებოდა იშვიათმიწა ლითონის – იტრიუმის Y ფენა სისქით 15 – 20 ნმ. ხოლო როდესაც საჭირო იყო ლითონთა ოქსიდების მიღება, Si-ის ზედაპირზე რეზისტული თერმული აორთქლებით 10⁻⁶ მმ ვწყ. სვ. წნევასა და 320 კ ტემპერატურაზე ეფინებოდა შესაბამისი ლითონის ფენა სისქით 45 – 60 ნმ, შემდეგ კი – Y, ვაკუუმის დარღვევის გარეშე და იმავე პირობებში.



სურათი 1. ფორმირებული Si-Y (ა) და Si-(Al;Ti;Ta)-Y (ბ) სტრუქტურები.

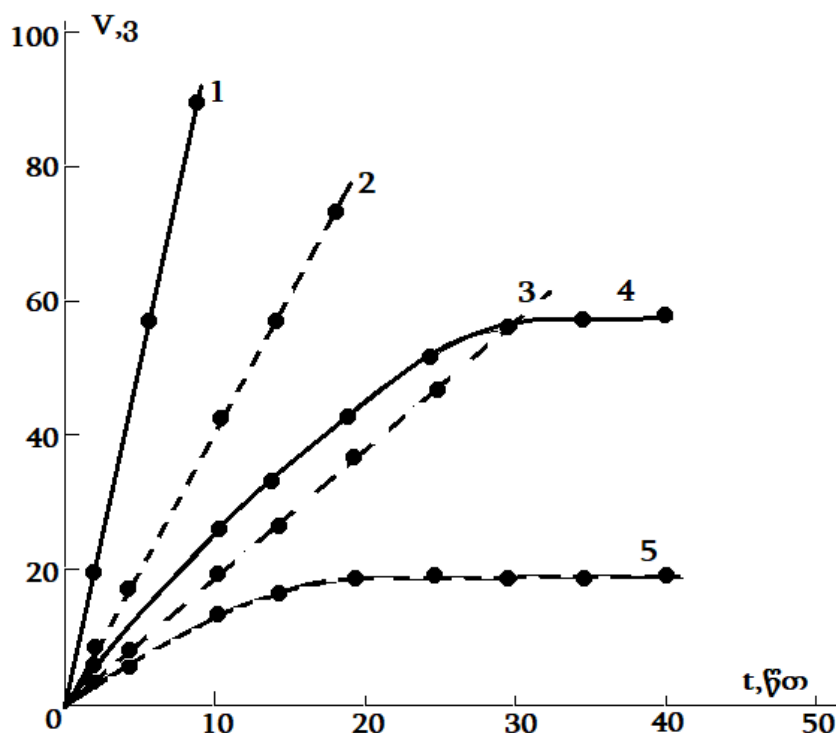
მიღებული Si-Y და Si-(Al;Ti;Ta)-Y სტრუქტურების (სურათი 1) კატალიზური პლაზმური ანოდირება ტარდებოდა პლაზმური ანოდირების მოდერნიზებულ ვაკუუმურ დანადგარში YPM 3.279.013, რომლის სქემატური ნახაზიც მოცემულია სურათზე 2. ფუძემრე (Si ან GaAs) მაგრდებოდა სპეციალურ დამჭერზე, რომლის ტემპერატურაც იცვლებოდა 473 – 750 კ დიაპაზონში. ნიმუში ხურდებოდა KF500 ტიპის ჰალოგენური ნათურების კომპლექსით. ანოდი და კათოდი განთავსებული იყო უჟანგავი ლითონისაგან დამზადებულ პლაზმის დამჭერში ხვრელით პლაზმის კონტაქტისათვის სამუშაო მოცულობაში მყოფი ნიმუშის ზედაპირთან. ხუფის ქვეშ იქმნებოდა ვაკუუმი 10⁻⁶ მმ ვწყ. სვ. შემდეგ ხდებოდა ჟანგბადისა და არგონის გაზური ნარევის (3:1) შეშვება და წნევა აღწევდა 10⁻² მმ ვწყ. სვ.-ს. ანოდსა და კათოდს შორის ედებოდა 150 – 200 ვ ძაბვა და შეშვებულ გაზში ინთებოდა პლაზმა, რის შედეგადაც მიიღებოდა ჟანგბადშემცველი მღვივარი პლაზმური განმუხტვა. პლაზმური ანოდირება მიმდინარეობდა მაშინ, როდესაც ნიმუშზე ედებოდა პლაზმის მიმართ დადებითი პოტენციალი. პლაზმური ანოდირების პროცესი ხორციელდებოდა გალვანოსტატიკურ რეჟიმში ანუ დენის სიმკვრივის მუდმივობის პირობებში.



სურათი 2. პლაზმური ანოდირების დანადგარის სქემატური
ნახაზი: 1 – ხუფი, 2 – ანოდი, 3 – კათოდი, 4 – სამიზნის კონტაქტი,
5 – ნიმუში, 6 – პლაზმის დამჭერი, 7 – თერმოწყვილის
გამომყვანები, 8 – უი-დასხივების წყარო და 9 – გამახურებელი.

ოქსიდური ფენების ფორმირების ტექნოლოგიაში მათი სისტემის ზრდის დროზე დამოკიდებულების ანუ პროცესის კინეტიკის შესწავლა უაღრესად მნიშვნელოვანია. მისი საშუალებით შესაძლებელია დადგინდეს ოქსიდის გარღვევის მომენტი, სტრუქტურის სრულყოფილების ხარისხი და ა.შ. ამიტომაც Si-ის ფუძემდებზე ჟანგადშემცველ პლაზმაში ფირების დაჟანგვის პროცესის კვლევა ტარდებოდა ოქსიდის ფირის ზრდის კინეტიკაზე დაკვირვებით იმ პირობებში, როდესაც ფორმირების დენის სიმკვრივე მუდმივი იყო. ეს კი იმას ნიშნავს, რომ ამ ოქსიდის სისტემის ზრდა პირდაპირპროპორციულია მასზე მოდებული ძაბვის ზრდისა. ანუ ფაქტობრივად ექსპერიმენტზე დამზერილი ძაბვის ვარდნის ზრდა ოქსიდის ფირის სისტემის ზრდას შეესაბამება. ამიტომაც ოქსიდზე ძაბვის ვარდნის დამოკიდებულება ანოდირების დროზე ცალსახად უნდა ასახავდეს ფირის სისტემის ზრდის სიჩქარეს.

ასეთი ექსპერიმენტული დამოკიდებულებები ალუმინის, სილიციუმისა და სილიციუმის კარბიდისათვის კატალიზური პლაზმური ანოდირებისას და კატალიზატორის გამოყენების გარეშე მოცემულია **სურათზე 3**. ოქსიდების ფორმირების ტექნოლოგიური პროცესები ტარდებოდა შემდეგ პირობებში: ვაკუუმი შეესაბამებოდა წნევას $p = 2 \cdot 10^{-2}$ მმ ვწყ. სვ., ჟანგადისა და არგონის გაზების თანაფარდობა იყო 3:1; Al-ისათვის დენის სიმკვრივე $j = 2.0$ მა/სმ² და ნიმუშის ტემპერატურა $T = 423$ კ, Si-ისათვის $j = 5.0$ მა/სმ² და $T = 523$ კ, ხოლო SiC-ისათვის $j = 10.0$ მა/სმ² და $T = 600$ კ. აღსანიშნავია, რომ ამ პირობებში SiC-ის ზედაპირზე კატალიზატორის გამოყენების გარეშე SiO₂ ოქსიდი არ მიიღებოდა.



სურათი 3. პლაზმური ანოდირებისას კატალიზატორის გამოყენებით (1, 2, 3) და მის გარეშე (4, 5) Al-ის (1, 4), Si-ისა (2, 5) და SiC-ის (3) ოქსიდების ზრდის კინეტიკა.

სურათიდან ჩანს, რომ კატალიზატორის გამოყენებისას ოქსიდების სისქეები სწრაფად იზრდება, ხოლო მისი გამოყენების გარეშე ოქსიდების ზრდის სიჩქარე ნაკლებია და თანდათანობით ნაჯერობაზე გადის.

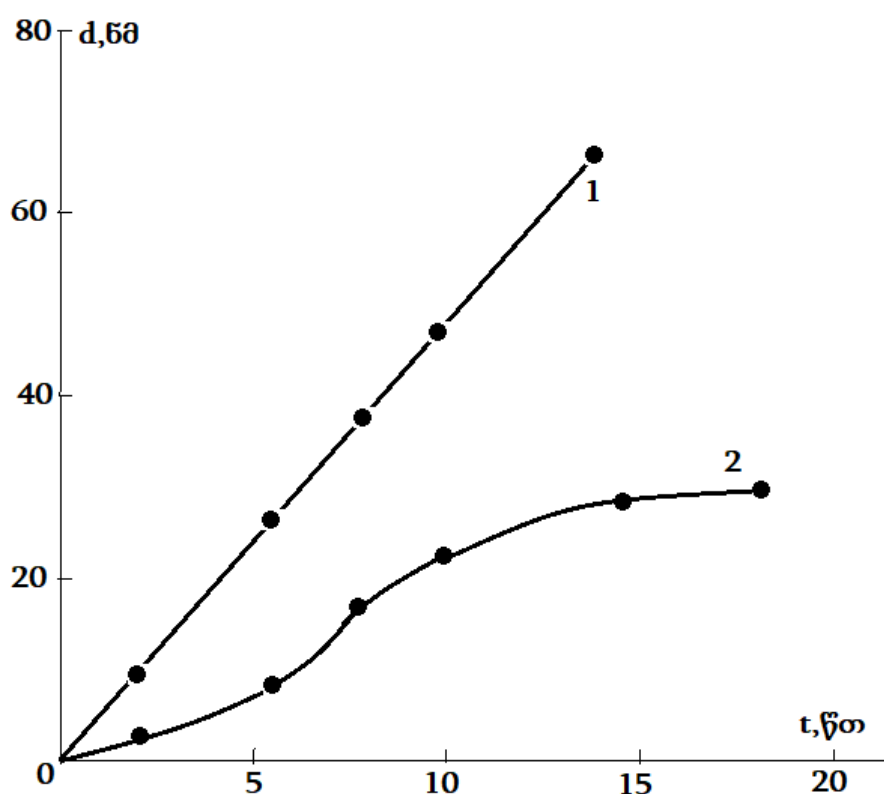
3.2. ულტრაიიწვერი სხივებით სტიმულირებული პლაზმური ანოდირება

როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული, GaAs-ის ზედაპირზე საკუთარი ოქსიდის $x\text{Ga}_2\text{O}_3 + y\text{As}_2\text{O}_3$ მისაღებად კატალიზური პლაზმური ანოდირების ტექნოლოგია გამოუსადეგარია, რადგანაც ფენის ფორმირების შემდეგ კატალიზატორის მოხსნისას ზიანდება თავად GaAs-ის ზედაპირი. ამიტომაც იქნა შემუშავებული ალტერნატიული – უი-სხივებით სტიმულირებული – პლაზმური ანოდირების ტექნოლოგია.

დიდი მნიშვნელობა აქვს GaAs-ის ზედაპირის მომზადებას უშუალოდ მასზე ოქსიდის ფორმირების წინ. ამ მიზნით უფრო ხშირად გამოიყენება ზედაპირის გაწმენდა მჟავებისა და ტუტეების ხსნარებში. ელექტროქიმიური გაწმენდა იშვიათად გამოიყენება, რადგანაც ის ოქსიდში მუხტის ზრდას იწვევს, რასაც მის ფუძეზე აგებულ ტრანზისტორებში თან სდევს უკუდენების ზრდა სიდიდის რამდენიმე რიგით და, შესაბამისად, მახასიათებლების მკვეთრი გაუარესება.

ოპტიმალური შედეგები მიიღება GaAs-ის ზედაპირის განცხიმვით სამქლორიან ეთილში, აცეტონში, დაჟანგვით პლაზმაში 200 Å სისქემდე, შემდეგ მოწამვლით HCl-ში და გარეცხვით გამდინარე დეიონიზებულ წყალში 10 წთ-ის განმავლობაში. ოქსიდის სისქის ერთგვაროვნების მისაღწევად სასურველია ოქსიდირების წინ ფირის მეორე, ე.წ. „არამუშა“, მხარე ლითონური შენადნობის (Au–Ge) ფენით დაიფაროს.

GaAs-ის პლაზმური ანოდირების პროცესი ტარდებოდა ჟანგბადის შემცველ სამელექტროდიან დანადგარში, რომლის ეკვივალენტური სქემაც ზემოთ **სურათზე 2** იყო მოცემული. პლაზმური ანოდირების პროცესი მიმდინარეობდა გალვანოსტატიკურ რეჟიმში დენის სიმკვრივით $0.2 - 0.4$ მა/სმ², $323 - 423$ კ ტემპერატურაზე და $1.3 \cdot 10^{-2}$ მმ ვწყ. სვ. წნევაზე, ჟანგბადისა და არგონის გაზურ ნარევეში შეფარდებით 3:1. მღვივარი პლაზმის ანთების შემდეგ GaAs-ის ეპიტაქსიური ფირის (დასაჟანგი) ზედაპირი სხივდებოდა უი-სინათლის ფოტონებით, რომელთა ენერგიაც არ აღემატებოდა 5 ევ-ს და ამდენად ვერ არღვევდა დასაჟანგ ზედაპირს. ლდნ-სტრუქტურის მისაღებად ფირის ზედაპირზე Al-ის წერტილები ეფინებოდა.



სურათი 4. GaAs-ის საკუთარი ჟანგის ზრდის კინეტიკა: პლაზმური ანოდირების პროცესში უი-სინათლით ფირის დასხივებისას (1) და დასხივების გარეშე (2).

GaAs-ის საკუთარი ჟანგის ზრდის კინეტიკაზე უი-სინათლის ფოტონების მოქმედების შედეგი მოცემულია **სურათზე 4**. უნდა აღინიშნოს, რომ პლაზმური ანოდირების პროცესში უი-სინათლის დასხივებისას, ოქსიდირების სიჩქარის გაზრდის გარდა, იზრდება ოქსიდის სისქის თანაბრობაც ზედაპირზე და მცირდება მასში მუხტის სიმკვრივე.

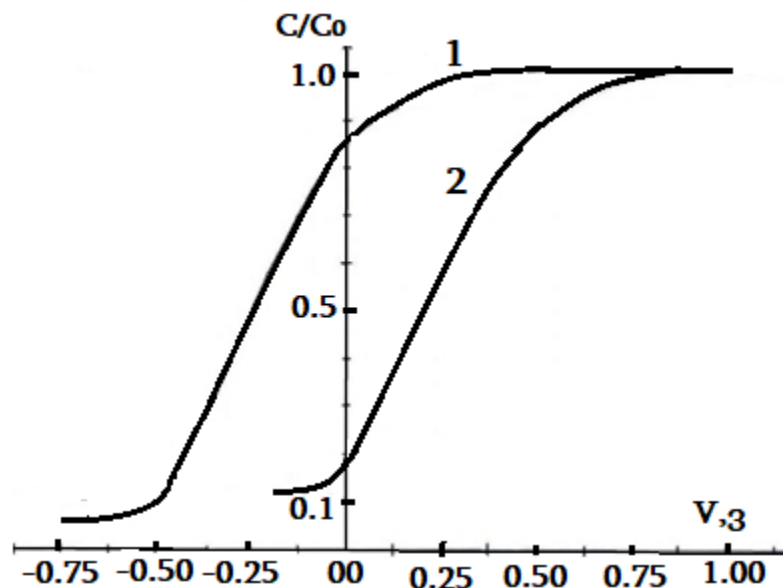
4. მიღებული შედეგები და მათი ანალიზი

ნანოფირების პარამეტრების კვლევა საშუალებას იძლევა გავანალიზოთ მათზე დამზადებულ ხელსაწყოებში მიმდინარე პროცესები და ვიწინაწარმეტყველოთ მათი პარამეტრები.

მიღებული ოქსიდური ფირების კვლევა ტარდებოდა:

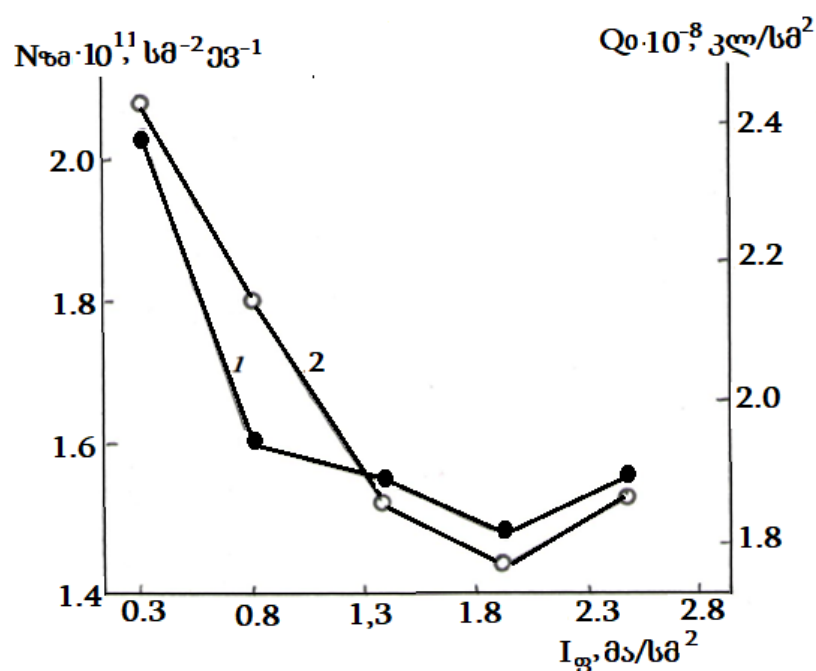
- (1) ვოლტ-ფარადული ანუ C-V მახასიათებლებით, რომლის მიხედვითაც შესაძლებელია განისაზღვროს ნანოფირებში ბრტყელი ზონებისა და ინვერსიის ძაბვები, ოქსიდში Q_d მუხტის სიდიდე და ნიშანი, ელექტრონულ მდგომარეობათა სიმკვრივე N_{ss} გამყოფ საზღვარზე ოქსიდი-ნახევარგამტარი და მაქსიმალური ტევადობის შესაბამისი დიელექტრიკული მუდმივა ϵ ;
- (2) კრისტალოგრაფიის რენტგენულ-დიფრაქციული ანალიზით;
- (3) ოქსიდის ფირის ზედაპირის სიმკრეხალისა და სისქის გაზომვებით დანადგარზე Alpha Step-200 Profilometer;
- (4) ფირის სისქისა და არეკვლის სპექტრების გაზომვებით დანადგარზე Thin Films Measurement System; და
- (5) ოჟე-სპექტრების რენტგენულ-ფოტოელექტრონული გაზომვებით.

აღწერილი მეთოდით მიღებული სტრუქტურის ნახევარგამტარი-ოქსიდის ფუძეზე შეიქმნა ლონ-სტრუქტურები და მათი ელექტროფიზიკური პარამეტრების შესასწავლად გადაღებულ იქნა ვოლტ-ფარადული მახასიათებლები. ამ მეთოდის ძირითადი პრინციპია ცვლადი ძაბვის მოდება შოტკის ტიპის ან ლდნ-გადასასვლელზე და ამ გადასასვლელის ტევადობის გაზომვა. ტევადობა იცვლებოდა ძაბვის ცვლილებით $-5 - +5$ ვ დიაპაზონში 1 მეგაჰც სიხშირეზე. ამ ანალიზისათვის გამოყენებულ იქნა Keithly Instruments Semiconductor Parameter Analyzer.



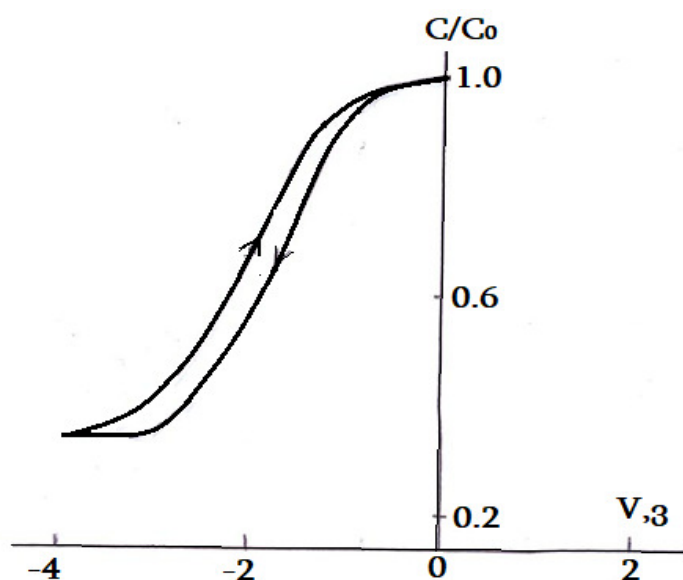
სურათი 5. სილიციუმზე ფორმირებული $\text{SiO}_2\text{-Al}$ (1) და $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ (2) სტრუქტურების ნორმირებული ვოლტ-ფარადული მახასიათებლები.

სურათზე 5 (მაგალითისათვის) მოყვანილია სილიციუმზე შექმნილი $\text{SiO}_2\text{-Al}$ და $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ სტრუქტურების ნორმირებული ვოლტ-ფარადული მახასიათებლები. სხვადასხვა ოქსიდებისათვის ასეთი მახასიათებლებიდან განისაზღვრებოდა მათი ზოგიერთი ელექტროფიზიკური პარამეტრი, რის შედეგადაც დგინდებოდა ფორმირების ძაბვის ვარდნის დამოკიდებულება ფორმირების დენზე; მისი ოპტიმალური მნიშვნელობა და გავლენა ოქსიდში არსებულ მუხტსა და ზედაპირულ მდგომარეობათა სიმკვრივეზე – იხ. **სურათზე 6**. ამ სურათიდან, კერძოდ, ჩანს, რომ ზედაპირულ მდგომარეობათა მინიმალური სიმკვრივე და მუხტი მიიღება ფორმირების დენის სიმკვრივისას 1.9 მა/სმ^2 .



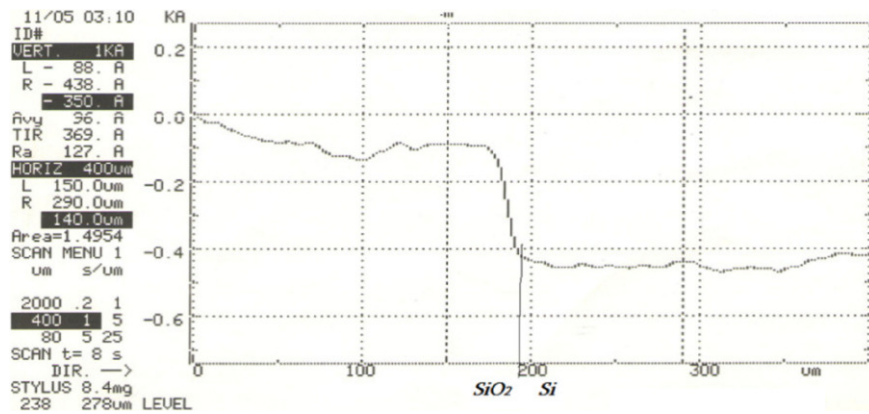
სურათი 6. ზედაპირულ მდგომარეობათა სიმკვრივისა და მუხტის დამოკიდებულება ფორმირების დენის სიმკვრივეზე.

სურათზე 7 წარმოდგენილია GaAs-ის საკუთარი ოქსიდის (სკოქს)–ალუმინი სტრუქტურის ნორმირებული ვოლტ–ფარადული მახასიათებელი. მასზე დაიმზირება სუსტი ჰისტერეზისი, რომელიც ოქსიდში ძვრადი იონების არსებობაზე მიუთითებს.

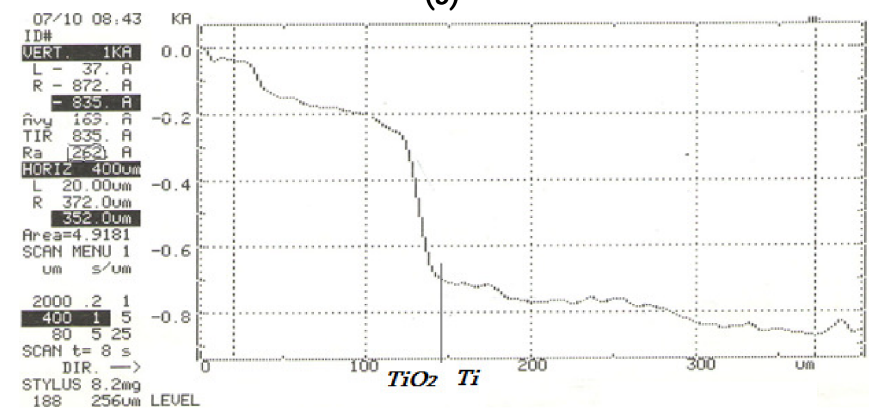


სურათი 7. GaAs-ის სკოქს–ალუმინის სტრუქტურის ნორმირებული ვოლტ–ფარადული მახასიათებელი.

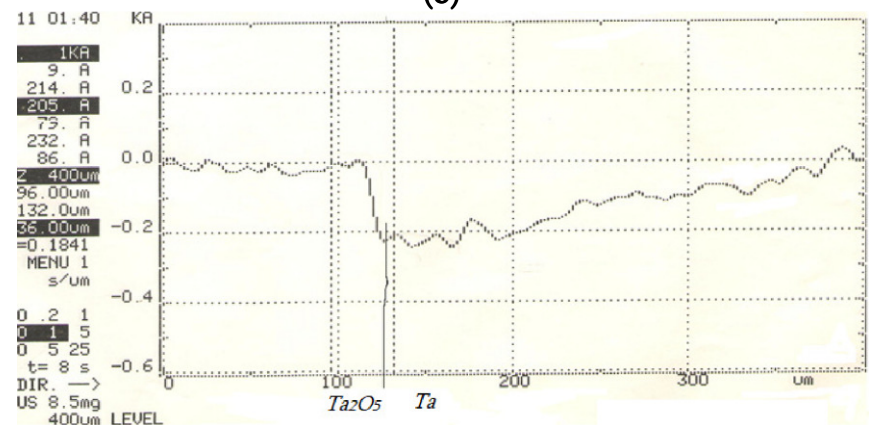
ექსპერიმენტზე შესწავლილ იქნა მიღებული ოქსიდების ზედაპირული სიმკვრე, რომლის გაზომვის დროსაც ერთერთი მთავარი პარამეტრია ზედაპირზე მაქსიმალურ სიღრმესა და სიმაღლეს შორის სხვაობა (R_a).



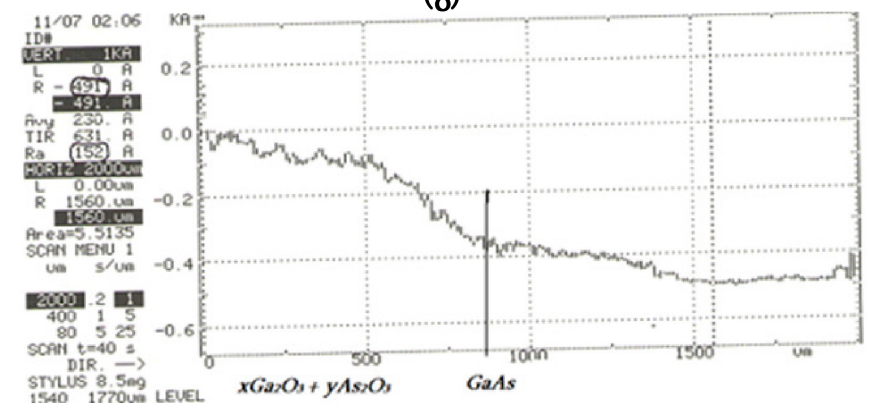
(ა)



(ბ)



(გ)

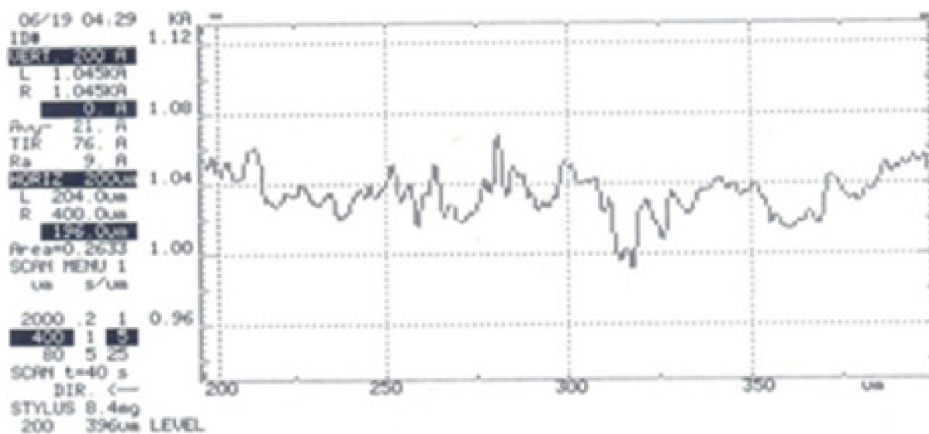


(დ)

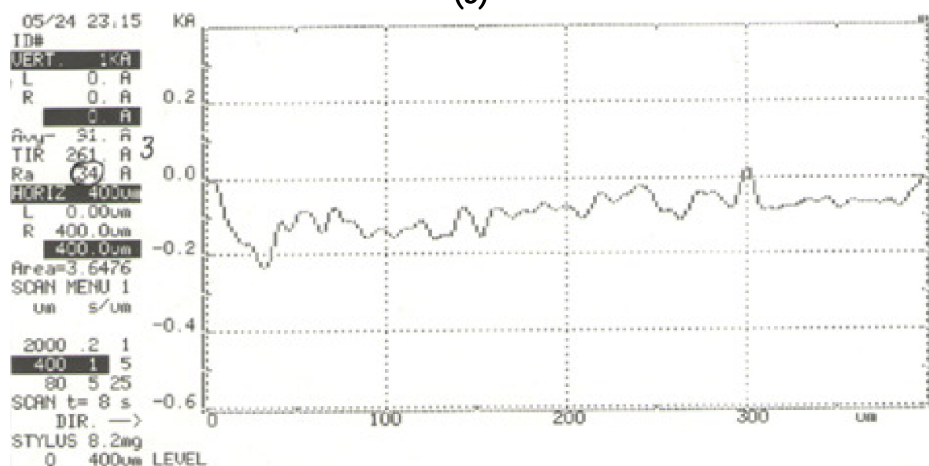
სურათი 8. Si-ის გამყოფ საზღვართან SiO₂ (ა), TiO₂ (ბ) და Ta₂O₅ (გ) ოქსიდებისა და GaAs-ის გამყოფ ზედაპირთან საკუთარი ოქსიდის (დ) პროფილები.

ეს მეთოდი აგრეთვე იძლევა საშუალებას გაიზომოს ოქსიდის სისქე, როდესაც სიმქრქალე იზომება საზღვარზე ოქსიდისა და ფუძეშრის ზედაპირებს შორის, რაც მოცემულია **სურათზე 8** სხვადასხვა ოქსიდისა და ფუძეშრისათვის. აქ ოქსიდის სისქეს „საფეხურის“ სიმაღლე შეესაბამება. ჩატარდა გამყოფ საზღვართან ოქსიდების ზედაპირის სიმქრქალის გაზომვებიც, საიდანაც ცხადად ჩანს გარდამავალი ფენის სიმკვეთრე. უფრო მკვეთრი საზღვარი აქვს Si–SiO₂ და Ta–Ta₂O₅ სტრუქტურებს, ვიდრე Ti–TiO₂-ს. საზღვარი xGa₂O₃+yAs₂O₃–GaAs მკვეთრად დამრეცია და ამიტომაც GaAs-ის ფუძეშრეზე გაზრდილ ოქსიდებს შედარებით უარესი ელექტროფიზიკური მახასიათებლები აქვს.

ამავე მეთოდით იქნა შესწავლილი საზღვარი მასალებსა და მის ოქსიდებს შორის, სადაც საზღვრის სიმაღლეთა სხვაობა მიუთითებს, თუ რამდენად „იბერება“ მასალა საკუთარ ოქსიდად გარდაქმნისას. აქედან დგინდება გაბერვის კოეფიციენტი, რომელიც მოცემული მასალებისათვის ~1.4-ს შეადგენს. **სურათზე 9** მოცემულია სილიციუმზე ფორმირებული Al₂O₃-ისა და TiO₂-ის ზედაპირების პროფილები, საიდანაც ჩანს, რომ ტიტანის ოქსიდს უფრო გლუვი ზედაპირი აქვს ალუმინის ოქსიდთან შედარებით.



(ა)

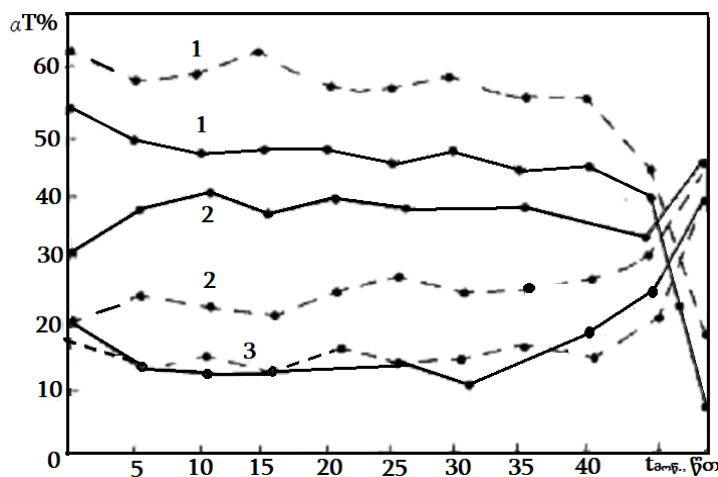


(ბ)

სურათი 9. სილიციუმზე შექმნილი Al₂O₃-ის (ა) და TiO₂-ის (ბ) ზედაპირების პროფილები.

სურათზე 10 მოყვანილია ელემენტების განაწილებათა შედარება GaAs-ის საკუთარ ოქსიდში პლაზმური ანოდირების პროცესში მისი უი-სინათლით დასხივებისას და დასხივების გარეშე. სურათიდან ჩანს, რომ უი-დასხივებით As₂O₃-ის

სტრუქტურა პრაქტიკულად არ იცვლება, მაშინ როდესაც Ga-ის ოქსიდის შემადგენლობა უფრო სრულყოფილი ხდება ანუ მისი წილი საერთო ოქსიდში იზრდება და, შესაბამისად, მცირდება თავისუფალი ჟანგბადის წილი. ეს გარემოება შეიძლება აიხსნას იმით, რომ მეხუთე ჯგუფის As, როგორც ხუთვალენტიანი ელემენტი, უფრო მეტად ელექტროუარყოფითია, ვიდრე მესამე ჯგუფის Ga, და უი-სინათლის ზემოქმედების გარეშე იღებს მეტ ჟანგადს და წარმოქმნის As_2O_5 ნაერთს, რომელიც, როგორც ცნობილია, არამდგრადია და სწრაფად გარდაიქმნება As_2O_3 -ად. ამიტომაც არ გვხვდება მასში ჟანგბადის ვაკანსიები. ამავე დროს პლაზმური ანოდირების პროცესში ჟანგბადის ყველა იონი ვერ შედის Ga-თან ბმაში, რაც წარმოქმნის მის ვაკანსიებს მიღებულ Ga-ის ოქსიდში. უი-სინათლით დასხივებისას კი, მიიღებს რა საკმარის ენერგიას, ჟანგბადის იონები ავსებს Ga-ის ოქსიდის სტრუქტურაში არსებულ ვაკანსიებს, რითაც ამცირებს თავისუფალი ჟანგბადის რაოდენობას ოქსიდში. ეს კი Ga-ის ოქსიდის ჟანგბადით გაჯერებას იწვევს.



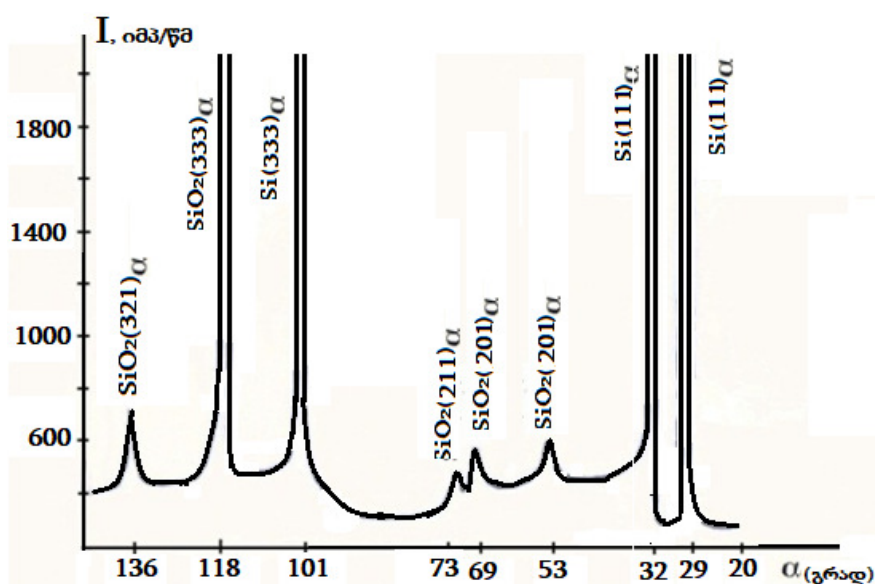
სურათი 10. პლაზმური ანოდირების პროცესში უი-სინათლით დასხივებისას (—) და დასხივების გარეშე (---) მიღებული GaAs-ის საკუთარ ჟანგში ელემენტების განაწილების ოქე-სპექტროსკოპიული პროფილები: (1) O, (2) Ga და (3) As.

ცხრილში 1 მოცემულია ექსპერიმენტულად მიღებული ოქსიდური ფირების ძირითადი ელექტროფიზიკური და დიელექტრიკული პარამეტრები.

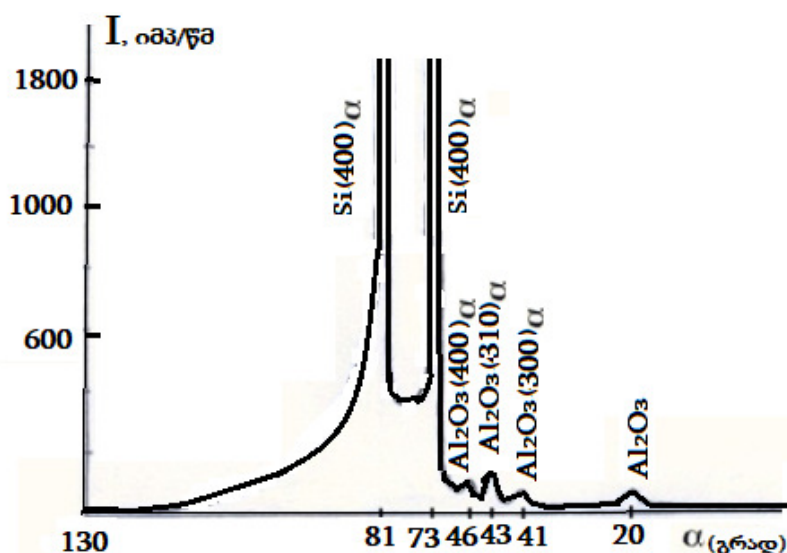
ცხრილი 1. ექსპერიმენტულად მიღებული ოქსიდების პარამეტრები.

#	ოქსიდები	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Ta_2O_5	GaAs-ის სკოქს
1	პარამეტრები					
1	სისქე d , ნმ	39 – 43	42 – 55	35 – 40	25 – 30	25 – 30
2	მუხტი ოქსიდში Q_d , 10^{11} სმ $^{-2}$	2	3	2	3	12
3	ზედაპირულ მდგომარეობათა სიმკვრივე N_{ss} , 10^{11} სმ $^{-2}$.ევ $^{-1}$	2	0.8	0.4	0.3	3
4	სიმქრქალე R_a , Å	12	19	9	15	9
5	დიელექტრიკული მუდმივა ϵ	4.5	6.0	53.0	25.0	7.0
6	გარღვევის ელექტრული ველის დაძაბულობა E , 10^6 ვ.სმ $^{-1}$	4	6	4	7	3

რენტგენულ-დიფრაქციული ანალიზი ჩატარდა დიფრაქტომეტრზე ДРОН-4 სამუშაო რეჟიმში ძაბვით $V = 21$ კვ და დენით $I = 12$ მა. გამომსხივებლად კობალტის Co მილი გამოყენებოდა. გადაღება წარმოებდა სიმეტრიული მეთოდით (ე.წ. Θ - 2Θ სკანირება). დიდ კუთხეებზე, $2\Theta > 70 - 90^\circ$, გაბნევა პრაქტიკულად არ ხდება, რადგანაც რენტგენის სხივების ფენებთან შეხების ფართობი მკვეთრად მცირდება. გარკვეული წვლილი გაბნევის შემცირების მექანიზმში ფენის მცირე სისქესაც, $\sim 250 - 350 \text{ \AA}$, შეაქვს.



სურათი 11. Si-SiO₂-ისათვის მიღებული რენტგენულ-დიფრაქციული პიკები.



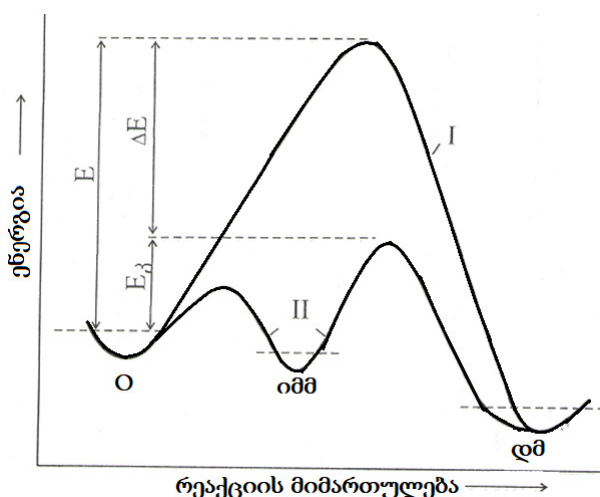
სურათი 12. Si-Al₂O₃-ისათვის მიღებული რენტგენულ-დიფრაქციული პიკები.

სურათებზე 11 და 12 ნაჩვენებია Si-SiO₂-ისა და Si-Al₂O₃-ისათვის მიღებული რენტგენულ-დიფრაქციული პიკები.

5. სტიმულირებული პლაზმური ანოდირების მექანიზმები

სტიმულირებული პლაზმური ანოდირების მექანიზმების შემუშავებისათვის გათვალისწინებული უნდა იქნას ის პროცესები, რომელიც მიმდინარეობს პლაზმაში დასაჟანგი მასალის ზედაპირზე, ოქსიდში და ოქსიდი-ნახევარგამტარი გამყოფ საზღვარზე [9].

კატალიზური პლაზმური ანოდირებისას პლაზმაში არ დაიმზირება არე დაბალ-ენერგეტიკული უარყოფითი იონებით, რომელიც შემჩნეული იყო კატალიზის გარეშე მიმდინარე პროცესში. იტრიუმს და სხვა იშვიათმიწა ელემენტებს d და f ელექტრონული ორბიტალები შეუვსებელი აქვს და ამიტომ ითვლება სუპერიონურ ანუ დენის მხოლოდ იონური ნაწილის გამტარებად [10]. მათ ოქსიდებში ჟანგბადის იონების დიფუზია უფრო ინტენსიურია, ვიდრე დასაჟანგ მასალაში. ელექტროუარყოფითობა კი მათ უფრო დაბალი აქვს, ვიდრე დასაჟანგ მასალას [11]. აქედან გამომდინარე, იტრიუმი იჟანგება სწრაფად, დენის გადამტანთა ელექტრონულ ნაწილს იტრიუმის შეუვსებელი ორბიტალები ჩაიჭერს, რის გამოც მათი ძვრადობა მცირდება [12]. ხოლო ელექტროუარყოფითობაში სხვაობის გამო დასაჟანგი მასალა ართმევს მას ჟანგბადს, რომელსაც კატალიზატორი კვლავ აღიდგენს პლაზმიდან. ამრიგად, კატალიზატორი გამოდის ჟანგბადის სწრაფი მიმწოდებელი დასაჟანგი მასალისათვის ანუ პოტენციური ჯებირი ჟანგბადი-დასაჟანგი მასალა გარკვეული ΔE სიდიდით მცირდება, რაც **სურათზე 13** სქემატურადაა გამოსახული. დაჟანგვის აქტივაციის ენერგია მცირდება ახალი შუალედური კომპლექსის (ამ შემთხვევაში $Y-O$) შექმნით, რაც ცვლის პოტენციური ჯებირის ფორმას და ამცირებს მის სიმაღლეს: იქმნება დაბალ-ენერგეტიკული რეაქციის შესაძლებლობა.



სურათი 13. კატალიზატორის გარეშე (I) და მისი გამოყენებით (II) ჟანგბადისათვის დასაჟანგ მასალაში პოტენციური ჯებირის შემცირება.

ზემოთ აღწერილი მექანიზმით იხსნება პლაზმური ანოდირებისას ZrO_2 -ისა და სხვა იშვიათმიწა ლითონების ოქსიდთა კატალიზური მოქმედება, რადგანაც მათ აქვს შეუვსებელი d და f ორბიტალები და ხასიათდება დასაჟანგ მასალასთან შედარებით უფრო დაბალი ელექტროუარყოფითობით.

უი-სხივებით სტიმულირებული პლაზმური ანოდირების მექანიზმის შემუშავებისათვის უნდა იქნას გათვალისწინებული ის პროცესები, რომლებიც ამ შემთხვევაში მიმდინარეობს პლაზმაში, გამყოფ საზღვარზე პლაზმა-ოქსიდი, და, აგრეთვე, ანიონებისა და კათიონების გადაადგილება დასაქანგი მასალის მოცულობაში:

- (1) როგორც ცნობილია, უი-გამოსხივება ტალღის სიგრძით $\lambda = 180$ ნმ პლაზმაში წარმოქმნის ოზონს რეაქციით $3O_2 \rightarrow 2O_3$. ოზონის მოლეკულაში O–O ბმებს ერთდაიგივე სიგრძე აქვს: 1.278 \AA , ხოლო მათ შორის კუთხეა 116.8° . ჟანგბადის ცენტრალური ატომი sp^2 -ჰიბრიდიზებულია. ოზონი და ორატომიანი ჟანგბადი ქიმიური თვისებებით ძლიერ განსხვავდება. ოზონი ენდოთერმულია, მას აქვს ჭარბი ენერგია, ადვილად გასცემს ჟანგბადის ერთ ატომს, ავლენს ბევრად უფრო აქტიურ დამჟანგველ თვისებას, ვიდრე ჟანგბადის მოლეკულა [13]. ოზონი ჟანგავს თითქმის ყველა ლითონს (პლატინისა და ირიდიუმის გარდა).
- (2) გამყოფ საზღვარზე პლაზმა-ოქსიდი ულტრაიისფერი დასხივება იწვევს იონიზაციას, რომლის შედეგადაც მიიღება დენის დამატებითი გადამტანები [14], რაც კიდევ უფრო აჩქარებს ოქსიდის ფორმირების პროცესს.
- (3) ოქსიდური ფირის მიღების პროცესში უი-დასხივების შედეგად ელექტრონები ოქსიდის დამაკავშირებელი $\pi 3d$ ზონიდან გადადის ანტიდამაკავშირებელ $\sigma^* 4s$ ზონაში, რითაც სუსტდება ბმა ოქსიდის ატომებს შორის [15]. ამ პროცესის შედეგად ჩქარდება ანიონებისა და კათიონების ურთიერთშერევა და, შესაბამისად, იზრდება ჟანგბადის დიფუზიის კოეფიციენტი, რასაც მოდებული გარეშე ძაბვაც უწყობს ხელს.

GaAs-ის სკოქს-ის ზედაპირის თანაბრობის გაუმჯობესება სისქის ზრდისას იმით აიხსნება, რომ GaAs-ის ფუძემდებში უი-დასხივებით შექმნილი დენის არაწონასწორობა მატარებელთა ზედაპირული კონცენტრაცია მეტია, ვიდრე მალეგირებული მინარევების კონცენტრაცია, რითაც ქრება განსხვავებული ზედაპირული წინააღობის ეფექტი.

6. დასკვნა

ჩატარებული გამოკვლევების შედეგად შეიძლება გაკეთდეს შემდეგი დასკვნები.

შემუშავებულია ნახევარგამტარების (Si და GaAs) და ლითონების (Al, Ti და Ta) საკუთარი ოქსიდების მიღების დაბალტემპერატურული სტიმულირებული პლაზმური ანოდირების მეთოდები, რომლებიც ოქსიდური ფირების ფორმირების ტემპერატურას 1300-დან 600 კ-მდე ამცირებს, ხოლო თავად პროცესის ეფექტურობას სიდიდის ორი რიგით ზრდის.

GaAs-ზე ოქსიდური ფირების პლაზმური ანოდირებით ფორმირების პროცესში უი-სინათლით დასხივებისას ოქსიდური ფირის ზრდის სიჩქარე იზრდება ~4-ჯერ, სისქე კი ~95%-მდე თანაბრდება.

შემოთავაზებულია დაბალტემპერატურული სტიმულირებული პლაზმური ანოდირების პროცესების ფიზიკური მექანიზმი, რომელიც ეყრდნობა: (ა) კატალიზატორის შეუვსებელი შიდა ელექტრონული შრეების თავისებურებას და მის დაბალ ელექტროუარყოფითობას და (ბ) ულტრაიისფერი სინათლით დასხივებისას ატომთაშორისი ბმის გაწყვეტას, გამოწვეულს ელექტრონების გადასვლით დამაკავშირებელი ზონიდან ანტიდამაკავშირებელ ზონაში.

მიღებული ექსპერიმენტული შედეგებიდან ჩანს, რომ კატალიზური პლაზმური ანოდირების მეთოდის გამოყენებით მცირდება ოქსიდების ფორმირების

ტემპერატურა, იზრდება ფორმირების სიჩქარე, ასევე ადვილდება ტექნოლოგიური პროცესების მართვა და მიიღება მაღალი ხარისხის ოქსიდები, სტაბილური პარამეტრებით. ამ მეთოდის შერწყმა მიკრო- და ნანოხელსაწყოთა შექმნის სხვა ტექნოლოგიურ პროცესებთან კრისტალის (ჩიპის) მაღალ ინტეგრაციას განაპირობებს.

დამოწმებანი

- [1] В. П. Пархутик, В. А. Лабунов. Плазменное анодирование – Физика, техника, применение в микроэлектронике, 1990, Минск, Наука i техника, 276 стр.
- [2] S. Gourrier, A. Mircca, N. Bacal. Thin Silicon Films, 1980, 65, 3, 315.
- [3] J. Perriere, J. Siejka, S. Rigo. Corros. Sci., 1980, 20, 1, 91.
- [4] M. Croset, G. Valasco. Patent France # 7727470 (1979).
- [5] А. П. Бибилашвили, А. Б. Герасимов, Г. Б. Чахунашвили. Авт. свид. № 551972 (1976).
- [6] С. В. Барасьев, А. П. Бибилашвили, А. Б. Герасимов. Авт. свид. № 1017124 (1983).
- [7] А. П. Бибилашвили. Физ. хим. обр. матер., 2001, 5, 40.
- [8] С. В. Барасьев, А. П. Бибилашвили, А. Б. Герасимов. Авт. свид. № 1172412 (1985).
- [9] А. П. Бибилашвили, А. Б. Герасимов. ФТП, 2004, 38, 11, 1304.
- [10] В. И. Фистуль. Физика и химия твердого тела, Том 2, 1995, Москва, Металлургия, 217 стр.
- [11] Л. Полинг, П. Полинг. Химия, 1978, Москва, Мир, 652 стр.
- [12] А. Н. Кочарян, Д. И. Хомский. Жур. ВРХО им. Менделеева, 1981, 24, 39.
- [13] M. Sucheа, S. Christoulakis, I. V. Tudose, D. Vernardou, M. I. Lygeraki, S. H. Anastasiadis, T. Kitsopoulos, G. Kiriakidis. Mater. Sci. Eng. B, 2007, 144, 54.
- [14] Э. Картмелл, Г. В. А. Фоулс. Валентность и строение молекул, 1979, Москва, Химия, 468 стр.
- [15] У. Фано, Л. Фано. Физика атомов и молекул, 1980, Москва, Наука, 529 стр.

ნახევარგამტარებსა და სტრუქტურებში
რადიაციული დეფექტების შესწავლა და გამოყენება

ნ. დოლიძე, ა. ბიბილაშვილი, ზ. ჯიბუტი

ი. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
თბილისი, საქართველო
სსიპ მიკრო- და ნანოელექტრონიკის ინსტიტუტი
თბილისი, საქართველო
nugzardolidze@gmail.com

მიღებულია 2022 წლის 27 ივნისს

ანოტაცია

ნაშრომში განხილულია აჩქარებული ელექტრონებითა და γ -კვანტებით 77 კ ტემპერატურაზე დასხივებულ გერმანიუმში რადიაციული დეფექტების გამოკვლევები, ჩატარებული პროფ. ა. გერასიმოვისა და მისი სამეცნიერო ჯგუფის მიერ. ვინაიდან გერმანიუმისათვის შეუძლებელია მყარი სხეულების მიკროსტრუქტურის განსაზღვრის ისეთი მძლავრი მეთოდის გამოყენება, როგორცაა ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსი, მონაცემები რადიაციული დეფექტების მიკროსტრუქტურის შესახებ მიღებულია არაპირდაპირი მეთოდებით, როგორცაა ელექტროფიზიკური, ფოტოელექტრული, ოპტიკური და მექანიკური თვისებების გაზომვები. დადგენილია კვლევის პროცესში დამზერილი გამოწვის სტადიების შესაბამისი რადიაციული დეფექტების ბუნება და შემადგენლობა. მოცემულია რადიაციის, როგორც ტექნოლოგიური ხერხის, პრაქტიკული გამოყენების მაგალითები. შესწავლილია რადიაციის გავლენა ლითონი-დიელექტრიკი-ნახევარგამტარი სისტემებზე და მოცემულია ასეთ სტრუქტურაში, დიელექტრიკით Al_2O_3 , რადიაციით ინდუცირებული მუხტის დაგროვების მოდელი.

1. შესავალი

პროფესორი ალექსი გერასიმოვი თავისი სამეცნიერო მოღვაწეობის პირველ ეტაპზე იკვლევდა რადიაციის ზემოქმედებას ნახევარგამტარებზე. გასული საუკუნის 60-იან წლებისათვის ნახევარგამტარული ელექტრონიკის სწრაფ განვითარებასთან ერთად ამ კვლევების პრაქტიკული ღირებულება ძლიერ გაიზარდა და განისაზღვრებოდა რადიაციულად მდგრადი ხელსაწყოების შექმნის ტექნოლოგიების სრულყოფით. გარდა ამისა, ბოლო ათწლეულების პრაქტიკამაც დაადასტურა, რომ თავად რადიაცია დიდი წარმატებით შეიძლება იქნას გამოყენებული, როგორც ტექნოლოგიური მეთოდი, მყარსხეულოვანი ხელსაწყოების დამზადების პროცესში. რადიაციული ტექნოლოგიები მიეკუთვნება არატრადიციული, პერსპექტიული ტექნოლოგიების რიცხვს, ვინაიდან ტრადიციულებთან შედარებით მათ აქვს მთელი რიგი უპირატესობებისა. პირველ რიგში უნდა აღინიშნოს შედარებით დაბალი მუშა ტემპერატურები, პროცესების შექცევადობა, ტექნოლოგიური ციკლის ნებისმიერ

ეტაპზე მათი გამოყენების შესაძლებლობა (მაღალიგამჭოლუნარიანობის გამო) და, რაც არანაკლებ მნიშვნელოვანია, დაბალი ენერგოშემცველობა. უფრო მეტიც, კვლევებმა აჩვენა, რომ რადიაციული ტექნოლოგიების საშუალებით შესაძლებელია ისეთი შედეგების მიღება, რომლებიც პრინციპულად მიუღწეველია ტრადიციული (თერმული) მეთოდებით. რადიაციული დეფექტების შექმნის მექანიზმების, მათი თვისებების, სტრუქტურის, გეომეტრიის, კრისტალურ მესერში სივრცული მდებარეობისა და შესაბამისი მასალების ელექტროფიზიკურ, ოპტიკურ და მექანიკურ თვისებებზე ზემოქმედების თავისებურებების ზედმიწევნით ცოდნა საშუალებას იძლევა თავად რადიაცია იქნას გამოყენებული მასალების თვისებების მართვადი ცვლილებისათვის.

პროფესორმა ალექსი გერასიმოვმა, საკუთარ სამეცნიერო ჯგუფთან ერთად, ერთ-ერთმა პირველმა დაიწყო ნახევარგამტარების დასხივება და რადიაციული დეფექტების შესწავლა 77 კ ტემპერატურაზე. უკვე იმ დროისათვის ამ მასალებში სხვადასხვა ტემპერატურაზე, სხვადასხვა სახის რადიაციის ზემოქმედებით შექმნილი დეფექტების ბუნების შესწავლისადმი მიძღვნილი კვლევების შედეგები საკმაო რაოდენობით იყო დაგროვებული. მიუხედავად ამისა, მრავალი საკითხი მათი თვისებებისა და სტრუქტურის შესახებ ღიად რჩებოდა.

განსაკუთრებით ეს ეხება გერმანიუმსა და გალიუმის არსენიდს, რომელთა მიმართ, სილიციუმისგან განსხვავებით, წარუმატებელი აღმოჩნდა მყარი სხეულების მიკროსტრუქტურის განსაზღვრის ისეთი მძლავრი მეთოდის გამოყენება, როგორიც არის ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსი (ეპრ). მკვლევრები ამ მასალებში ეპრ-ის გამოყენების შეუძლებლობის სხვადასხვა მიზეზს ასახელებენ – სპინ-ორბიტალური ურთიერთქმედების სიდიდიდან დაწყებული, რაც განაპირობებს სპინ-მესრული რელაქსაციის დროის სიმცირეს (გერმანიუმში) და ზეფაქიზი ხაზების დიდ გაფართოებას (გალიუმის არსენიდში), და ამ მასალების სტრუქტურული არასრულყოფილებით და, მასთან დაკავშირებული, დიდი შიდა მექანიკური დამაბულობებით (განსაკუთრებით რადიაციის ზემოქმედების შემდეგ) დამთავრებული.

აღსანიშნავია, რომ სილიციუმის მიმართ ამ მეთოდის გამოყენებამ შესაძლებელი გახადა რადიაციით ინდუცირებული რამდენიმე დეფექტისა და მათი კომპლექსის ცალსახად იდენტიფიცირება (დივაკანსია, ვაკანსია + წყალბადის ატომი ან სხვა ნეიტრალური მინარევი, ვაკანსია + აქტიური მინარევი ატომი და ა.შ.). ამიტომ, გერმანიუმსა და გალიუმის არსენიდის შემთხვევებში მკვლევრები იძულებული იყვნენ რადიაციული დეფექტების მიკროსტრუქტურის შესახებ ემსჯელათ არაპირდაპირი მონაცემების საფუძველზე, რომლებიც მიიღებოდა ელექტროფიზიკური, ფოტოელექტრული, ოპტიკური და მექანიკური თვისებების შესწავლით.

ამასთან ერთად, დაგროვებული მონაცემების განხილვისას აშკარა გახდა, რომ მიღებული შედეგები ძნელად შესადარებელი და ხშირად ერთმანეთის საწინააღმდეგოც კი იყო. ასეთი მდგომარეობა გამოიწვია იმ ვითარებამ, რომ სხვადასხვა მკვლევარი ხშირად (განსაკუთრებით საწყის ეტაპზე) ექსპერიმენტებში სხვადასხვა მასალასა და რადიაციის სხვადასხვა სახეობას იყენებდა და არ ითვალისწინებდა ისეთ მნიშვნელოვან ფაქტორებს, როგორიცაა მინარევი შემაღენლობა, მასალის სტრუქტურის საწყისი არასრულყოფილება, დასხივების სახეობა, ენერგია, ინტენსივობა, ტემპერატურა და სხვა. აქედან გამომდინარე, კონკრეტულ მასალებში რადიაციული დეფექტების შესასწავლად აუცილებელი იყო ექსპერიმენტები ჩატარებულიყო ერთნაირ მასალებზე, მკაცრად კონტროლირებად პირობებში.

მყარ სხეულებზე რადიაციის ზემოქმედების პირველივე ექსპერიმენტებმა აჩვენა, რომ დასხივების ტემპერატურა მოქმედებს რადიაციული დეფექტების შექმნაზე. ტემპერატურის ზრდასთან ერთად იზრდება დეფექტების რთული კომპლექსების ფორმირების ალბათობა, ხოლო მარტივი დეფექტების მიღება შესაძლებელია მხოლოდ დაბალ ტემპერატურაზე დასხივებულ კრისტალებში.

პროფ. ა. გერასიმოვმა, თავის სამეცნიერო ჯგუფთან ერთად, ერთ-ერთმა პირველმა დაიწყო რადიაციული დეფექტების შესწავლა 77 კ ტემპერატურაზე დასხივებულ კლასიკურად აღიარებულ ნახევარგამტარებში Ge-სა და Si-ში [1, 2]. კვლევები ტარდებოდა თხევადი აზოტის ტემპერატურაზე, 2 – 6 მეგაევენერგიის ელექტრონებით და / ან გამა-კვანტებით დასხივებულ მასალებში. ეს საშუალებას იძლეოდა შექმნილიყო შედარებით მარტივი სტრუქტურული დეფექტები (ფრენკლის წყვილები და მათი მარტივი კომპლექსები), ტემპერატურის შემდგომი ზრდით შესწავლილიყო მათი ქცევა (კომპლექსების წარმოქმნა და დაშლა, მიგრაცია, ანიჰილაცია და სხვა) და, აქედან გამომდინარე, მიღებულიყო მონაცემები კრისტალში ამ დროს მიმდინარე პროცესებზე და საკვლევი დეფექტების ბუნებაზე. ამას ხელი შეუწყო იმ გარემოებამაც, რომ, სხვა ნახევარგამტარებისაგან განსხვავებით, დასხივების შედეგად n-ტიპის Ge იცვლის გამტარებლობის ტიპს. ეს ეფექტი უაღრესად ხელსაყრელი აღმოჩნდა დეფექტების კვლევებისათვის – დასხივებული მასალის გამოწვის პროცესში ადგილი აქვს უკუკონვერსიის პროცესს, ფერმის დონე მოძრაობს აკრძალული ზონის ქვედა ნახევრიდან ზემოთ, რითაც ცვლის დეფექტების მუხტურ მდგომარეობას და აადვილებს მათზე დაკვირვებას.

აღნიშნული კვლევების შედეგად დადგენილ იქნა მთელი რიგი კანონზომიერებებისა, რომელთაგანაც ზოგიერთს ქვემოთ წარმოვადგენთ.

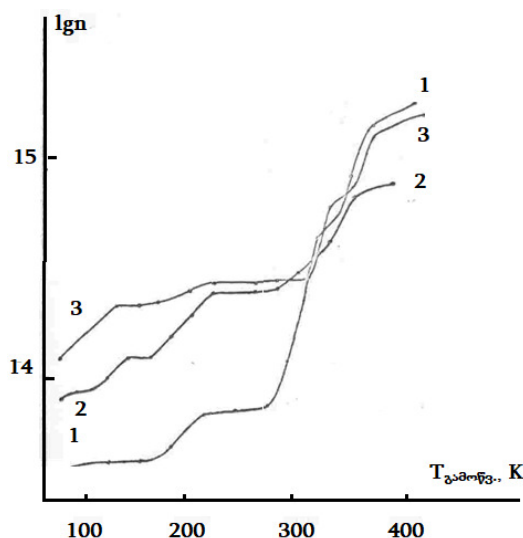
2. რადიაციული დეფექტი ვაკანსია + მინარევული ატომი, $E_c - 0.21$ ევ

კვლევებმა აჩვენა, რომ რადიაციული დეფექტები ნებისმიერი ნახევარგამტარის აკრძალულ ზონაში ღრმა მაკომპესირებელ ენერგეტიკულ დონეებს წარმოქმნის, რაც ორივე ტიპის (n- და p-ტიპის) მასალაში იწვევს დენის ძირითადი მატარებლების კომპენსირებას [3, 4]. შესაბამისად, ფერმის დონე მიისწრაფვის აკრძალული ზონის ცენტრისკენ. რადიაციის გარკვეული დოზის შემდეგ ფერმის დონე ჩერდება ცენტრთან ახლოს და დასხივების შემდგომი დოზები ამ მნიშვნელობას პრაქტიკულად ვეღარ ცვლის. მას „ფერმის ზღვრული დონე“ ეწოდება.

ფერმის ზღვრული დონისა და რადიაციის შესაბამისი დოზის მნიშვნელობა დამოკიდებულია ნახევარგამტარულ მასალაზე და, უფრო ნაკლებად, დასხივების ტემპერატურაზეც. დასხივების შედეგად კრისტალში მყარდება აღზნებული ფსევდოწონასწორული მდგომარეობა. დასხივების ტემპერატურაზე ეს მდგომარეობა სტაბილურია, მაგრამ ტემპერატურის შემდგომი მომატებით იწყება არაწონასწორული მდგომარეობების რელაქსირების პროცესები. ანუ აღზნებული კრისტალი გადადის წონასწორულ მდგომარეობაში. ამ პროცესს „გამოწვა“ ეწოდება და სხვადასხვა კრისტალში იგი სხვადასხვანაირად მიმდინარეობს, როგორც წესი, სტადიებს სახით. რაც უფრო დაბალია შედარებით მცირე ენერგიების (2 – 6 მეგაევენერგიის) ელექტრონებით და გამა-კვანტებით დასხივების ტემპერატურა, მით უფრო მარტივი რადიაციული დეფექტები წარმოიქმნება კრისტალში ვაკანსიებისა და კვანძთაშორისი ატომების სახით. ამიტომაცაა 77 კ ტემპერატურაზე დასხივება უაღრესად ხელსაყრელი. დეფექტების

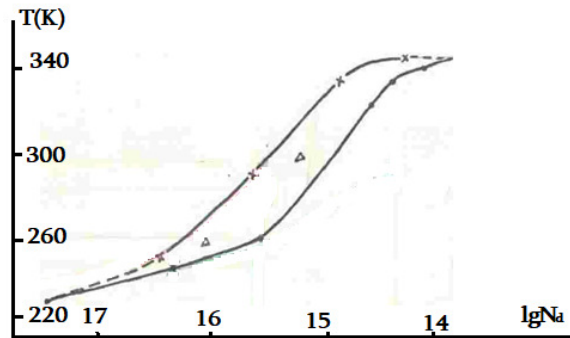
გამოწვა ტემპერატურის მატებასთან ერთად მიმდინარეობს არა მონოტონურად, არამედ – სტადიებად. როგორც აღინიშნა, 77 კ ტემპერატურაზე შედარებით მცირე ენერგიების მქონე ელექტრონებით დასხივება Ge-ში ქმნის მარტივ დეფექტებს და გამოწვის შემდგომი სტადიები მეტყველებენ ამ დეფექტების ქცევის თაობაზე. ცხადია, რომ თითოეული სტადია სხვადასხვა დეფექტის გამოწვას მოასწავებს, მაგრამ როგორ გავარჩიოთ, თუ კონკრეტულად რომელ სტადიაზე რომელი დეფექტი გამოიწვევა? Si-ში ეს პრობლემა მარტივად იჭრება ეპრ-ის დახმარებით. მაგრამ Ge-ში მკვლევარი იძულებულია მინარევული დეფექტის ბუნებისა და მისი კონცენტრაციის შესახებ იმსჯელოს არაპირდაპირი (ელექტროფიზიკური და ოპტიკური) მეთოდების გამოყენებით.

ა. გერასიმოვი და მისი სამეცნიერო ჯგუფი ამ გზით წავიდა [5 – 13]: შეირჩა Ge-ის სამი n-ტიპის ნიმუში, სხვადასხვა დონორული მინარევით: As, Sb და Bi. ისინი დასხივდა 77 კ ტემპერატურაზე და ჩატარდა ე.წ. იზოქრონული გამოწვები (სხვადასხვა ტემპერატურაზე ნიმუში ყოვნდება ერთი და იგივე დროის განმავლობაში). ექსპერიმენტმა აჩვენა დეფექტების გამოწვის რამდენიმე სტადია. აღმოჩნდა, რომ საწყისი ტემპერატურა სტადიისათვის, რომელიც დაახლოებით 300 კ ტემპერატურაზე იწყება, გარკვეულწილად დამოკიდებულია მინარევის გვარობასა და მის კონცენტრაციაზე (სურათი 1) და არ არის დამოკიდებული დასხივების ინტეგრალურ ნაკადსა და ინტენსივობაზე. კვლევებით დადგინდა, რომ დეფექტს, რომელიც გამოიწვევა მოცემულ სტადიაზე აკრძალულ ზონაში შეესაბამება ენერგეტიკული დონე $E_c - 0.21 \pm 0.01$ ევ და იგი არის კომპლექსი ვაკანსია + მინარევული ატომი.

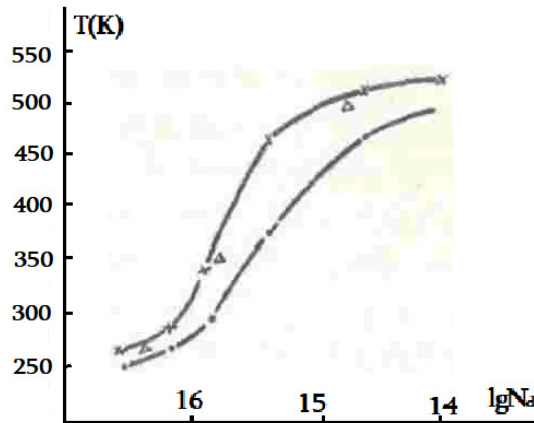


სურათი 1. აჩქარებული ელექტრონებით 77 კ ტემპერატურაზე დასხივებული n-ტიპის Ge-ის იზოქრონული გამოწვა. დონორებია (კონცენტრაცია $\approx 10^{15}$ სმ⁻³): 1 – სტიბიუმი, 2 – ბისმუტი და 3 – დარიშხანი.

მოცემული სტადიის საწყისი ტემპერატურები, მალეგირებელი მინარევების მიხედვით, აკმაყოფილებს თანაფარდობას $T_{Sb} < T_{Bi} < T_{As}$ (სურათი 2). აღსანიშნავია, რომ დასხივებით p-ტიპში კონვერტირებული n-ტიპის Ge, ამავე ტემპერატურულ ინტერვალში განიცდის უკუკონვერსიასაც და ამ შემთხვევაშიც დონორულ მინარევზე დამოკიდებულება ანალოგიურია (სურათი 3). მსგავსი ეფექტი დაიმზირება Si-შიც, ოღონდ, ტემპერატურათა თანაფარდობას იქ სხვა სახე აქვს: $T_{Bi} < T_{Sb} < T_{As}$.



სურათი 2. დასხივებულ n-ტიპის Ge-ში დენის ძირითადი მატარებლების გამოწვის სტადიის საწყისი ტემპერატურების დამოკიდებულება მალეგირებელი მინარევის კონცენტრაციასა და გვარობაზე: x – დარიშხანი, Δ – ბისმუტი და • – სტიბიუმი.



სურათი 3. დასხივებით p-ტიპში კონვერტირებულ n-ტიპის Ge-ში უკუკონვერსიის (აღდგენის) საწყისი ტემპერატურების დამოკიდებულება მალეგირებელი მინარევის კონცენტრაციასა და გვარობაზე: x – დარიშხანი, Δ – ბისმუტი და • – სტიბიუმი.

ცხრილი 1. გერმანიუმში მინარევილი ატომების პარამეტრები.

მინარევის ტიპი	ატომური რადიუსი, Å [14]	იონური რადიუსი, Å [15]	კოვალენტური რადიუსი, Å [16]	ბორის რადიუსი, Å	აქტივაციის ენერგია, მევ [17]
As	1.21	0.96	1.18	32	14.0
Sb	1.41	1.19	1.36	45	9.6
Bi	1.46	1.32	1.46	36	12.5

ტემპერატურათა თანაფარდობა Si-ში ახსნილია მარტივად: ტემპერატურის მატებასთან ერთად იწყებს მოძრაობას დეფექტი (მინარევი) და ურთიერთქმედებს სხვა ატომებსა და დეფექტებთან. მოძრაობისას მისი „გავლენის სფერო“ დამოკიდებულია მის ატომურ, იონურ ან კოვალენტურ რადიუსზე (იხ. ცხრილი 1). რაც მეტია ეს რადიუსი, მით უფრო ადრე იწყება ურთიერთქმედება. მაგრამ გერმანიუმისათვის ასეთი ახსნა აღარ გამოდგა. აღმოჩნდა, რომ ეს თანაფარდობა კორელირებს დონორის იონიზების

ენერგიასთან ანუ ელექტრონის ბორის რადიუსთან და არა – მის ატომურ, იონურ ან კოვალენტურ რადიუსთან. Si-ში აქტივაციის ენერგია და ბორის რადიუსი ეთანხმება რიგს $Bi > Sb > As$. სწორედ აქედან მომდინარეობს სილიციუმთან დაკავშირებული შეცდომა. ამრიგად, 77 კ ტემპერატურაზე დასხივებული n-ტიპის Ge-ის კვლევებმა კიდევ ერთ საინტერესო ეფექტს მოჰგინა ნათელი.

3. სინათლისადმი მგრძნობიარე რადიაციული დეფექტები

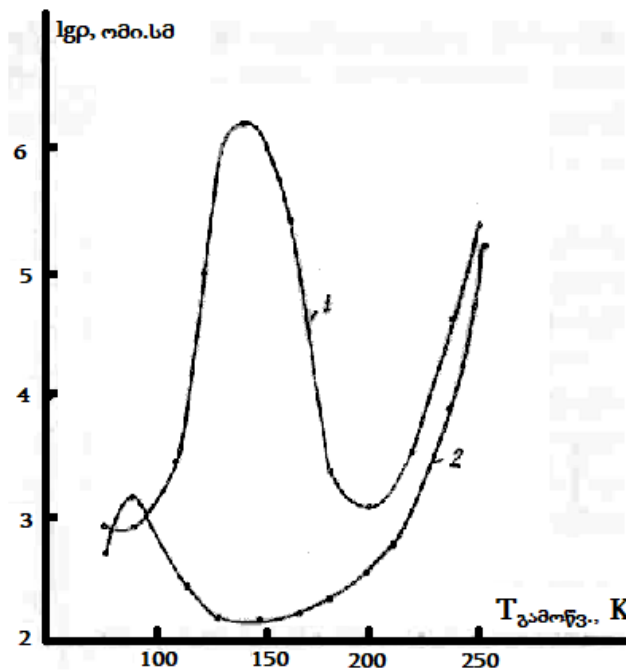
ახლა დასხივებულ n-ტიპის Ge-ში გამოწვის პირველ სტადიაზე დამზერილ დეფექტს დავუბრუნდეთ [7, 18 – 31]. პრინციპში ნებისმიერ კრისტალში, განურჩევლად გამტარებლობის ტიპისა, დასხივების შედეგად მესერიში ერთნაირი ტიპის დეფექტები უნდა იქმნებოდნენ. განსხვავებული მათი მუხტური მდგომარეობები შეიძლება იყოს აკრძალულ ზონაში ფერმის დონის განსხვავებული მდებარეობების გამო. ასეთ შემთხვევაში ელექტროფიზიკური თუ ოპტიკური გაზომვებისას ისინი განსხვავებულად მოიქცევა.

როგორც ადრე აღინიშნა, სხვა ნახევარგამტარული მასალებისაგან განსხვავებით, Ge-ში ფერმის ზღვრული დონე აკრძალული ზონის ქვედა ნახევარშია და ამიტომ დასხივების შედეგად n-ტიპის Ge განიცდის კონვერსიას – იცვლის გამტარებლობის ტიპს და ხდება p-ტიპის. Ge-ის ეს თვისება ძალიან მოსახერხებელი აღმოჩნდა სტრუქტურული და, მათ შორის, რადიაციული წარმოშობის დეფექტების იდენტიფიცირების, მათი ქცევისა და მიგრაციის მექანიზმების შესასწავლად.

როგორც ითქვა, Ge მიეკუთვნება იმ იშვიათ ნახევარგამტართა რიცხვს, სადაც არ „მუშაობს“ სტრუქტურული დეფექტების შესწავლის ისეთი მძლავრი მეთოდი, როგორცაა ეპრ. მაგრამ, Ge-ს აქვს ის უნიკალური თვისება, რომ დასხივების შედეგად შეუძლია შეიცვალოს გამტარებლობის ტიპი, რაც აღმოჩნდა ხელსაყრელი იმ არაპირდაპირი მეთოდებისათვის (ელექტროფიზიკური, ოპტიკური და სხვა), რაც რჩებოდა მკვლევართა განკარგულებაში ასეთ მასალებში დეფექტების შესასწავლად. სწორედ n-ტიპის Ge-ის თვისება, რომ დასხივებით მოხდეს მისი კონვერსია p-ტიპში, იძლევა საშუალებას, რომ გამოწვისას ფერმის დონის ქვედა ნახევრიდან უკან – ზედა ნახევარისაკენ მოძრაობის პროცესში დავაკვირდეთ დეფექტების ქცევას სხვადასხვა მუხტურ მდგომარეობაში. ამ შემთხვევაში დასხივების ტემპერატურას განსაკუთრებით დიდი მნიშვნელობა ენიჭება.

კვლევებმა აჩვენა, რომ აჩქარებული ელექტრონებით 77 კ ტემპერატურაზე დასხივებულ n-ტიპის Ge-ში, რომელმაც შეიცვალა გამტარებლობის ტიპი, და ასევე, დასხივებულ p-ტიპის Ge-ში ვლინდება რადიაციული დეფექტები, რომელებიც სინათლისადმი მგრძნობიარობას ამჟღავნებს. სინათლისადმი მგრძნობიარობა იმაში მდგომარეობს, რომ ელექტროფიზიკური პარამეტრების (მოცემულ შემთხვევაში ესაა კუთრი წინაღობა ან ხვრელების კონცენტრაცია) გამოწვის მრუდების მსვლელობას გამოწვის ოპტიკური პირობების მიხედვით, სიბნელეში თუ თეთრი სინათლით გაშუქებით, ურთიერთსაპირისპირო ხასიათი აქვს (სურათი 4). სიბნელეში გამოწვა – თეთრი სინათლით გაშუქება ციკლის მოქმედებისას მიმდინარეობს როგორც შექცევადი, ასევე – შეუქცევადი პროცესები. მოცემულ ცვლილებებზე პასუხისმგებელი დეფექტები განსაზღვრულია, როგორც საკუთარი დეფექტების შედარებით მარტივი კომპლექსები, რომელთა შემადგენლობაშიც არ შედის მინარევული ატომი (ანალოგიურად n-ტიპის

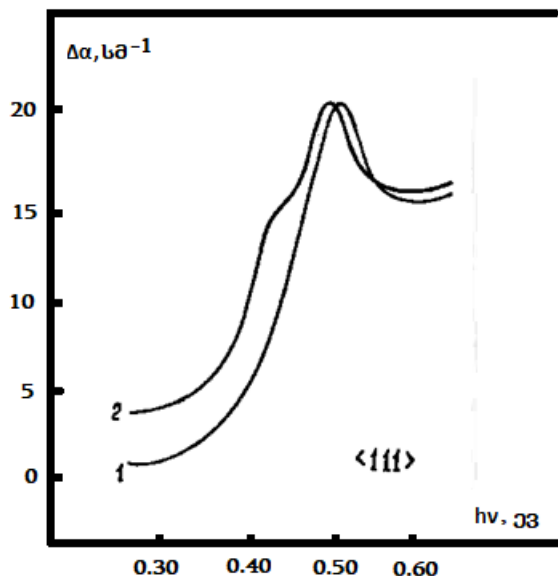
Ge-ში ისეთი დეფექტი, რომელიც გამოიწვება იმავე 220 კ ტემპერატურის სტადიაზე). ჰოლის კოეფიციენტის ტემპერატურული დამოკიდებულების მრუდებიდან განისაზღვრა გერმანიუმის აკრძალულ ზონაში არსებული დეფექტების შესაბამისი ენერგეტიკული დონეები: $E_v + 0.16 \pm 0.02$ და 0.08 ± 0.01 ევ, შესაბამისად, სიბნელეში გამოწვისა და თეთრი სინათლით გაშუქების შემდეგ. ამ დონეების კონცენტრაცია დამოკიდებულია აჩქარებული ელექტრონების ინტეგრალურ ნაკადზე, მაგრამ არა – მინარევის გვარობაზე და მის საწყის კონცენტრაციაზე.



სურათი 4.77 კ ტემპერატურაზე დასხივებით n-ტიპიდან p-ტიპში კონვერტირებულ Ge-ში კუთრი წინაღობის ცვლილება რადიაციული დეფექტების გამოწვის პროცესში: **1** – სიბნელეში და **2** – სინათლეზე.

მინარევული ფოტოგამტარებლობის სპექტრების შესწავლამ, რომლებიც გადაღებულ იქნა საკვლევი ნიმუშის სიბნელეში გამოწვის შემდეგ და განმეორებით, უშუალოდ პირველი სპექტრის გადაღების შემდეგ, დაადასტურა სინათლის ზემოქმედებით ღრმა დონეების თხელ დონეებში ტრანსფორმირების ფაქტი. ამასთან, ფოტოდენის ფორმაც მიუთითებს კრისტალში როგორც შექცევადი, ისე – შეუქცევადი პროცესების არსებობაზე.

ინფრაწითელ არეში ოპტიკური შთანთქმის კვლევებმა აჩვენა, რომ დასხივებულ ნიმუშებში 0.52 ევ-ის მახლობლად არსებობს შთანთქმის ფართო ზოლი. ნაჩვენებია, რომ ამ ზოლის გამომწვევი დეფექტები გერმანიუმში იქმნება დასხივების დაწყებისთანავე, მაგრამ ისინი შთანთქმას ახორციელებს მხოლოდ გარკვეულ მუხტურ მდგომარეობაში (როდესაც ფერმის დონე აკრძალული ზონის ქვედა ნახევარშია). აქაც შთანთქმის ზოლის ინტენსივობა დამოკიდებულია აჩქარებული ელექტრონების ინტეგრალურ ნაკადზე და არა – მინარევის საწყის კონცენტრაციაზე. ეს შთანთქმის ზოლი ავლენს მკაფიოდ გამოხატულ რეზონანსულ (გაუსის ფორმის) შთანთქმის ხასიათს, რაც მიუთითებს დონე-დონე გადასვლაზე. აღმოჩნდა, რომ თეთრი სინათლით ზემოქმედების შემდეგ ჩნდება ახალი შთანთქმის ზოლი მაქსიმუმით 0.44 ევ-ის რაიონში. ამასთან, 0.52 ევ მაქსიმუმის მქონე შთანთქმის ზოლი არც ქრება და არც მცირდება (სურათი 5).



სურათი 5.77 კ ტემპერატურაზე დასხივებულ $\langle 111 \rangle$ ორიენტაციის Ge-ში შთანთქმის კოეფიციენტის დამოკიდებულება კვანტების ენერგიაზე: **1** – სიბნელეში გამოწვისა და **2** – თეთრი სინათლის ზემოქმედების შემდეგ. $\Delta\alpha = \alpha_R - \alpha_C$, სადაც α_R და α_C , შესაბამისად, დასხივებული და საკონტროლო ნიმუშების შთანთქმის კოეფიციენტებია.

სიბნელეში განმეორებითი გამოწვა აღადგენს პირველად მდგომარეობას: 0.44 ევ მაქსიმუმის მქონე შთანთქმის ზოლი ქრება და ეს პროცესი შექცევადია ანუ შეიძლება განმეორებულ იქნას რამდენჯერაც გვსურს. აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ 0.44 და 0.52 ევ ენერგიის კვანტების შთანთქმისას ნიმუშებში ფოტოდენის ზრდა არ დაიმზირება.

ელექტროფიზიკური და ოპტიკური გაზომვებით მიღებული შედეგები აშკარად მიანიშნებენ, რომ საქმე გვაქვს ე.წ. დიპოლური ტიპის კვაზისტაბილურ კომპლექსთან, რომელიც შედგება ორი კომპონენტისაგან. ეს კომპლექსი არ შეიცავს მალეგირებელი მინარევის ატომებს, იგი შედგება ერთზე მეტი ვაკანსიისაგან და სიბნელეში გამოწვა–თეთრი სინათლით გაშუქება ციკლის ზემოქმედებით იცვლის მუხტურ მდგომარეობას.

ვინაიდან მოცემული დეფექტი დიპოლური ტიპის კომპლექსი აღმოჩნდა, ჩატარებულ იქნა კვლევები ერთდერმა კუმშვისა და პოლარიზებული სხივის გამოყენებით შესაძლო სივრცული ორიენტაციის განსასაზღვრად. საგანგებოდ დამზადებულ, მკაცრად ორიენტირებულ ნიმუშებზე ჩატარებულმა კვლევებმა აჩვენა, რომ, საკვლევი დეფექტი ავლენს დიქროიზმის თვისებას და, სილიციუმისაგან განსხვავებით, ეს თვისება დაიმზირება ერთდერმა წნევის მოდების გარეშე – ერთდერმა წნევა მხოლოდ აძლიერებს ეფექტს. ეს ეფექტი ახსნილია დასხივებულ გერმანიუმში ძლიერი მექანიკური დამაბულობების არსებობით, რაც ეპრ-ის გამოუსადეგრობის ერთ-ერთ მიზეზად სახელდება. ნაჩვენებია, რომ მოცემული კომპლექსის დიპოლური მომენტი ორიენტირებულია $\langle 110 \rangle$ კრისტალურ მიმართულებასთან ახლოს, ხოლო დიპოლის ღერძი მდებარეობს $\langle 111 \rangle$ მიმართულების გასწვრივ, ანუ მას ახასიათებს ატომური სიმეტრია $\langle 111 \rangle$ ღერძის მიმართ.

როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, გერმანიუმისათვის უსარგებლო, ეპრ-ის გამოყენებით ჩატარებული კვლევების შედეგად სილიციუმში შესაძლებელი გახდა მთელი რიგი დეფექტების იდენტიფიცირება. შედარებისას, აშკარად იკვეთება

გერმანიუმში საკვლევი „სინათლისადმი მგრძნობიარე“ დეფექტების მთელი რიგი თვისებების (გამოწვის რეჟიმი, აქტივაციის ენერგია, შთანთქმის ზოლის დიქროიზმი და რეზონანსული ხასიათი, აკრძალულ ზონაში რამდენიმე დონის არსებობა, სივრცული ორიენტაცია და სხვა) მსგავსება სილიციუმში დივაკანსიის თვისებებთან. გერმანიუმსა და სილიციუმში მრავალი კრისტალოგრაფიული, ელექტროფიზიკური და ოპტიკური პარამეტრის მსგავსების გამო, მკვლევრები ხშირად იხრებიან მათ შორის არც თუ უსაფუძვლო ანალოგიების გატარებისაკენ. ითვლება, რომ ამ ორ მასალაში მიმდინარე პროცესების საერთო სურათი თვისობრივად იდენტური უნდა იყოს (განსხვავებები შესაძლებელია რიცხვით მახასიათებლებში).

ასეთი ანალოგიის გამოყენებას მივყავართ იმ დასკვნამდე, რომ გერმანიუმში სინათლისადმი მგრძნობიარე დეფექტები წარმოადგენენ დივაკანსიებს, რომლებიც p-ტიპის ან p-ტიპში 77 კ ტემპერატურაზე დასხივების შედეგად კონვერტირებული n-ტიპის გერმანიუმში არსებობენ 77 – 250 კ ტემპერატურულ დიაპაზონში და სიბნელეში გამოწვა–თეთრი სინათლით გაშუქება ციკლის მოქმედების შედეგად იცვლის თვისებებს: გამოწვის მრუდის მსვლელობა, გამოწვის პირობების მიხედვით (სიბნელეში თუ თეთრი სინათლით გაშუქებით), ურთიერთსაპირისპიროა. ელექტრულად (ჰოლის კოეფიციენტის ტემპერატურული მახასიათებლების მიხედვით) ისინი გვევლინება ენერგეტიკულ დონეებად აკრძალულ ზონაში: $E_v + 0.08 \pm 0.01$ და 0.16 ± 0.02 ევ, მუხტური მდგომარეობის მიხედვით, ხოლო ინფრაწითელი შთანთქმის სპექტრებში იძლევა შესაბამისად ორ ზოლს 0.44 და 0.52 ევ-ის ტოლი მაქსიმუმებით. ეს დეფექტები ავლენს დიქროიზმის თვისებას.

შემდგომში პროფ. ა. გერასიმოვის კოლეგებმა მისი სამეცნიერო ჯგუფიდან გააგრძელეს კვლევები აღნიშნული მიმართულებით და სილიციუმისათვის განიხილეს [27 – 31] კომპლექსური, მათ შორის, ეპრ-ის შესწავლს შედეგად დადგენილი, დივაკანსიის ენერგეტიკული სქემა და სივრცული მოდელი. აჩვენეს, რომ ისინი თვისობრივად სრულყოფილად მიესადაგება დივაკანსიებს გერმანიუმშიც. ამ მოდელის მიხედვით, სავალენტო ზონის კიდესთან დივაკანსია ქმნის ოთხ დონეს, რომელთაგანაც ორი იმყოფება უშუალოდ სავალენტო ზონის ზედა კიდესთან, იმდენად ახლოს, რომ შესაძლებელია მასში შედწიონ კიდევ, ხოლო დანარჩენი ორი – უფრო მაღლა 0.08 და 0.16 ევ მანძილებზე.

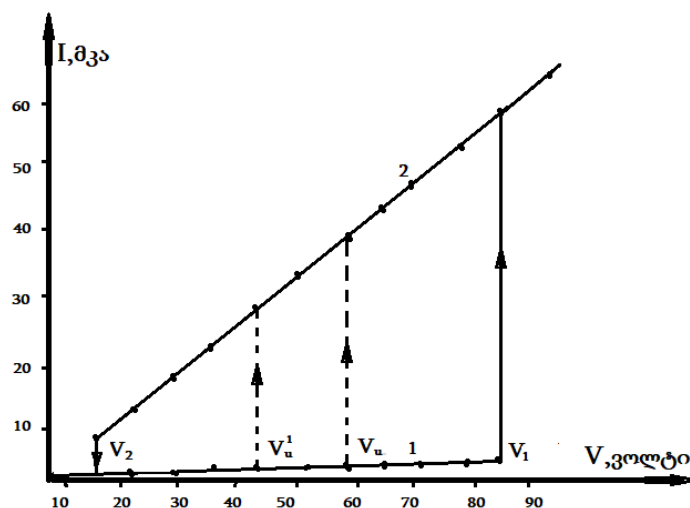
დივაკანსიას გერმანიუმში, ისევე როგორც სილიციუმში, სივრცული ორიენტაცია ახასიათებს – მისი დიპოლური მომენტი ორიენტირებულია $\langle 110 \rangle$ კრისტალურ მიმართულებასთან ახლოს და გააჩნია ატომური სიმეტრია $\langle 111 \rangle$ ღერძის მიმართულებით. ა. გერასიმოვის კოლეგებმა განაზოგადეს მიღებული შედეგები და განსაზღვრეს, რომ გერმანიუმში, სილიციუმში და გალიუმის არენიდში ფერმის დონის ზღვრულ მნიშვნელობაზე სწორედ დივაკანსიებია პასუხისმგებელი. და რადგან ამ მასალებში დივაკანსიას აქვს ოთხი დონე, რომელთაგან ორი იმყოფება სავალენტო ზონასთან ახლოს, ხოლო ორი – აკრძალული ზონაში, ეს ორი დონე განსაზღვრავს მასალის ამფოტერულობას. ისინი ელექტრულად აქტიურია და 5 მუხტურ მდგომარეობაში შეუძლია იმყოფებოდეს: $-1, -2, 0, +1$ და $+2$.

როცა გვაქვს დადებითად დამუხტული დონეები (ფერმის დონე მათ ქვემოთაა), დივაკანსია იქცევა, როგორც დონორი, და ფერმის დონე გამტარებლობის ზონისაკენ მიიწევს. მაგრამ როგორც კი ის გადაკვეთს ზედა დონეს, დეფექტი უარყოფითად იმუხტება, ხდება აქცეპტორი და ფერმის დონე ისევ სავალენტო ზონისკენ მიიწევს. ამიტომ როგორც კი ფერმის დონე მოხვდება ამ ორ დონეს შორის ის პრაქტიკულად

ველარ მოძრაობს – „დამაგრებულია“. სილიციუმში და გალიუმის არსენიდში დივაკანსიის დონეები იმყოფება აკრძალული ზონის შუასთან ახლოს, ხოლო გერმანიუმში – სავალენტო ზონასთან ახლოს ($E_v + 0.08 \pm 0.01$ და 0.16 ± 0.02 ევ). აქედან განისაზღვრება ფერმის ზღვრული დონის მნიშვნელობა.

4. რადიაციით შექმნილი n-p გადასასვლელის თვისებები

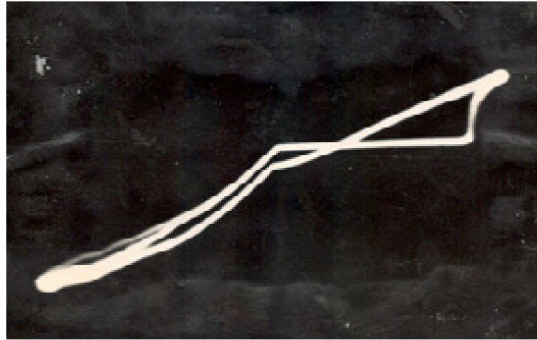
ვინაიდან უკვე ვიცით, რომ n-ტიპის Ge-ის გარკვეული დოზით დასხივების შედეგად იგი განიცდის გამტარებლობის ტიპის კონვერსიას, ჩატარდა ექსპერიმენტები რადიაციით შექმნილ ე.წ. გრძელი დიოდების გამოსაკვლევად [32]. ექსპერიმენტში გერმანიუმის ნიმუშების ნაწილი იფარებოდა რადიაციით არაგანჭოლვადი მასალით ისე, რომ ნიმუშის ნაწილი სხივდებოდა, ნაწილი კი რჩებოდა პირვანდელ მდგომარეობაში. შედეგად, დამზადდა რადიაციით შექმნილი დიოდები n-p გადასასვლელის სახით. იზომებოდა მათი როგორც დინამიკური, ისე – სტატიკური ვოლტ-ამპერული მახასიათებლები (ვამ). ვინაიდან საკვლევი n-p გადასასვლელი მიღებულია დასხივების შედეგად, რომელიც აკრძალულ ზონაში წარმოქმნის ღრმა ენერგეტიკულ დონეებს, მათ სპეციფიკური თვისებები უნდა ახასიათებდეს. მართლაც, კვლევებმა აჩვენა, რომ აზოტის დუდილის ტემპერატურაზე ნიმუშების მაღალი წინაღობის გამო, ვამ-ების გაზომვა შეუძლებელი აღმოჩნდა. მაგრამ, საკმარისი იყო მისი განათება თეთრი ან ინფრაწითელი სინათლით (კვანტების ენერგიით 0.35 – 0.75 ევ), რომ დიოდის გამართვის ეფექტი უკვე დაიმზირებოდა. სპეციფიკა იმაშია, რომ სინათლის დასხივების პროცესში 77 კ ტემპერატურაზე ვამ-ის ჩამკეტი მიმართულებით ჰისტერეზისი დაიმზირება (სურათები 6 და 7).



სურათი 6. „გრძელი დიოდების“ სტატიკური ვოლტ-ამპერული მახასიათებელი ჩამკეტი მიმართულებით.

სურათზე 6 მოცემულია „გრძელი დიოდების“ სტატიკური ვამ ჩამკეტი მიმართულებით. ძაბვის თანდათანობით გაზრდით გარკვეულ V_1 მნიშვნელობამდე, დენი ჩამკეტი მიმართულებით გრაფიკის (შტო 1) შესაბამისად იზომება. ძაბვის V_1 მნიშვნელობაზე დაიმზირება დენის მყისიერი ზრდა – დავარქვათ ამ მოვლენას „გარღვევა“ – და ნიმუში გადადის ახალ მდგომარეობაში, რომელსაც ვამ-ის შტო 2 შეესაბამება. ახლა თუ შევამცირებთ ან გავზრდით ძაბვას, დენის მაჩვენებელი

იმოდრავებს შტოზე 2 ძაბვის რაღაც V_2 მნიშვნელობამდე, რის შემდეგაც დენის მნიშვნელობები შტოს 1 შესატყვისი იქნება. ეს პროცესები ურთიერთშექცევადია. იმ შემთხვევაში, როდესაც ჩამკეტი მიმართულებით ძაბვას იმპულსურად მივაწვდით, „გარღვევა“ ძაბვის უფრო ნაკლებ V_u მნიშვნელობაზე მოხდება. შემჩნეულია, რომ „გამრღვევი“ ძაბვის მნიშვნელობა დამოკიდებულია ძაბვის გარეშე ნიმუშის დაყოვნების დროზე – რაც უფრო მცირეა ეს დრო, მით უფრო მეტია „გამრღვევი“ ძაბვა (სურათი 7).



სურათი 7. „გრძელი დიოდების“ დინამიკური ვოლტ-ამპერული მახასიათებელი.

ამ ეფექტის ასხსნელად მკვლევრებმა დაუშვეს, რომ ნიმუში შედგება ერთმანეთთან მიმდევრობით ჩართული ორი ნაწილისაგან. ესენია ელემენტი, რომელშიც ადგილი აქვს „გარღვევას“ და რომლის ვამ-ზეც არის უარყოფითი დიფერენციალური წინაღობის მონაკვეთი, და ელემენტი, რომელიც ომური „დატვირთვის“ როლს ასრულებს. იგულისხმება, რომ ამ შემთხვევაში „დატვირთვა“ ნიმუშის მაღალმომიანი ნაწილია. ხოლო ვამ-ის უარყოფითი წინაღობის მონაკვეთი $n-p$ გადასასვლელია, სადაც ადგილი აქვს რადიაციული დეფექტების შესაბამისი ღრმა დონეების გარღვევას. ცნობილია [33, 34], რომ კომპენსირებულ გერმანიუმის ვამ-ზე გარღვევისას დაიმზირება უარყოფითი წინაღობის უბანი.

იგივე ეფექტი სხვების მიერ დამზერილ იქნა ამორფული გერმანიუმის დიოდებშიც და გამოყენებულია ელექტრონიკაში სწრაფი გადამრთველების დასამზადებლად.

5. რადიაციის ტექნოლოგიაში გამოყენების მაგალითები

პრაქტიკამ აჩვენა, რომ რადიაცია დიდი წარმატებით შეიძლება გამოყენებულ იქნას როგორც ტექნოლოგიური მეთოდი მყარსხეულოვანი ხელსაწყოების დამზადების პროცესში. როგორც უკვე აღინიშნა, რადიაციულ ტექნოლოგიებს ტრადიციულთან შედარებით აქვს მთელი რიგი უპირატესობებისა. შედარებით დაბალი მუშა ტემპერატურები, პროცესების შექცევადობა და ტექნოლოგიური ციკლის ნებისმიერ ეტაპზე გამოყენების შესაძლებლობა (რადიაციის მაღალი გამჭოლუნარიანობის წყალობით) ამ მეთოდს უნიკალურს ხდის ნახევარგამტარული ელექტრონიკის წარმოებისთვის. კვლევებმა აჩვენა, რომ რადიაციული ტექნოლოგიების საშუალებით შესაძლებელია ისეთი შედეგების მიღება, რომლებიც პრინციპულად მიუღწეველია ტრადიციული (თერმული) მეთოდებით. რადიაციული დეფექტების ქცევის და მათი კონკრეტული მასალების ელექტროფიზიკურ, ოპტიკურ და მექანიკურ თვისებებზე

ზემოქმედების თავისებურებების ზედმიწევნით ცოდნამ მკვლევრებს საშუალება მისცა თავად რადიაცია გამოეყენებინათ მასალების თვისებების კონტროლირებადი შეცვლის მიზნით. მოვიყვანთ რამდენიმე ასეთ მაგალითს [35 – 39].

ზემოთ აღწერილი „გრძელი დიოდი“ მიღებულია რადიაციის მეშვეობით და ამდენად ის შეიძლება ჩაითვალოს ნახევარგამტარული ხელსაწყო დამზადების ხერხად. დასხივების პრაქტიკამ აჩვენა, რომ საწყის – მცირე დოზებზე ნახევარგამტარის ელექტროფიზიკური პარამეტრები, გაუარესების ნაცვლად, უმჯობესდება ანუ, მესრის დაზიანების ნაცვლად, ადგილი აქვს კრისტალის მოწესრიგებულობის ამაღლებას. ამ ეფექტს „მცირე დოზის ეფექტი“ ეწოდა. იგი პირველად დამზერილ იქნა პროფ. ა. გერასიმოვის და მისი ჯგუფის მიერ შრომაში [35]. შემდგომში კი განვითარდა და მის საფუძველზე შეიქმნა ნახევარგამტარების საკუთარი (გენეტიკური) დეფექტებისაგან გაწმენდის რადიაციულ-ტექნოლოგიური მეთოდი [36 – 39]. ამ მეთოდის საშუალებით შესაძლებელი გახდა მიკროსქემების დასამზადებლად განკუთვნილი Si-ის ფირფიტის ზედაპირზე, ტექნოლოგიური პროცესების დაწყებამდე, დასხივებით ამაღლებულიყო პარამეტრების ერთგვაროვნება, რაც საბოლოო ჯამში იძლევა მზა ნაკეთობების ვარგისიანობის პროცენტის გაზრდას. იგივე რადიაციული მეთოდი იქნა გამოყენებული ოპტოელექტრონული ხელსაწყოების (შუქდიოდები, მაშუქი სკალები და სხვა) წარმოების ტექნოლოგიაში, რამაც საგრძნობლად (2 – 5-ჯერ) გაზარდა მაშუქი ელემენტების სიკაშკაშე.

ნახევარგამტარული ლოგიკური ინტეგრალური მიკროსქემების (იმს) დამზადებისას დიდი მნიშვნელობა ენიჭება მათ სწრაფქმედებას. ამისთვის ნახევარგამტარში შეჰყავთ მინარევი (Si-ში Au), რომელიც აკრძალულ ზონაში იძლევა ღრმა რეკომბინაციურ დონეებს. ტექნოლოგიურად ამგვარი პროცესები მაღალტემპერატურულია ($>900^{\circ}\text{C}$) და ცვალებადი წარმატებით მიმდინარეობენ. იმს-ის სწრაფქმედება კონტროლდება უკვე მზა პროდუქციაზე და ხშირად ამ პარამეტრის მიხედვით წუნის დიდ პროცენტსაც იძლევა. ვინაიდან რადიაციის ზემოქმედების დროს კრისტალში იქმნება დეფექტები ღრმა რეკომბინაციური დონეებით, რომელთა დიდი ნაწილიც გამოიწვევა მაღალ ტემპერატურებზე (Si-ში დივაკანსია 500, ხოლო კომპლექსი ვაკანსია + წყალბადის 600 კ-ის ზემოთ), გადაწყდა წარმოებისას სწრაფქმედების პარამეტრით წუნში გადატანილი იმს-ები „გაცოცხლებულიყო“ რადიაციის ზემოქმედებით ოთახის ტემპერატურაზე. რადიაციის მაღალი გამჭოლუნარიანობის გამო ეს ოპერაცია შეიძლება ჩატარდეს უკვე კორპუსირებულ იმს-ზეც კი. შედეგმა მოლოდინი გაამართლა: სამეცნიერო-საწარმოო გაერთიანების (სსგ) „მიონი“ ქარხანაში გაშვებულ საკონტროლო პარტიაში ვარგისიანი ნაწარმის ფაქტიური პროცენტი 36-დან 42%-მდე გაიზარდა. გარდა ამისა, რადიაციის საშუალებით საწყის მასალაში, Si-ში, მოხერხდა ოქროს მინარევის რადიაციული დეფექტების შესაბამისი ღრმა რეკომბინაციული დონეებით ჩანაცვლება, რამაც გამორიცხა ოქროთი ლეგირების საჭიროება და საკმაო მოგება მისცა წარმოებას ოქროს ნედლეულის ეკონომიის შედეგად.

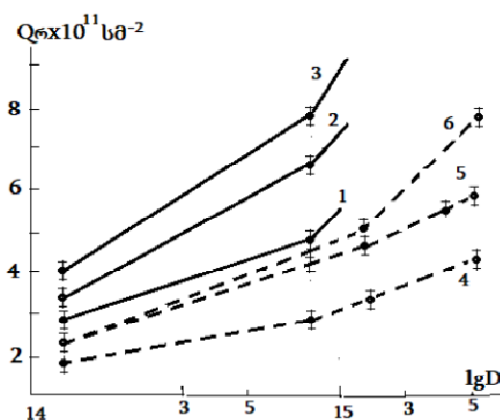
6. რადიაციის გავლენა სისტემებზე ლითონი–დიელექტრიკი–ნახევარგამტარი

რადიაციის მოქმედებით ლითონი–დიელექტრიკი–ნახევარგამტარი (ლდნ) ტიპის იმს-ის პარამეტრები განიცდის დეგრადაციას [40 – 42]. ამიტომ მიკროელექტრონიკის ერთ-ერთი ძირითადი პრობლემა იყო და ასეთად რჩება მისი რადიაციული მდგრადობის (რმ) ამაღლება.

ამ სისტემაში რადიაციის მიმართ ყველაზე მგრძნობიარე მასალა დიელექტრიკული ფირებია, რომელიც ნებისმიერ ღდნ იმს-ში აქტიურ ან პასიურ ფუნქციებს ასრულებს [40]. ამიტომ სსგ-ში „მიონი“ ნახევარგამტარებზე და ნახევარგამტარულ ხელსაწყოებზე რადიაციის გავლენის შესწავლის განყოფილების ძირითადი ამოცანა იყო იმს-ების და მათი ელემენტების რმ-ის გაზრდა. კვლევებმა აჩვენა, რომ იმს-ში ფართოდ გამოყენებადი სილიციუმის ორქანგი SiO_2 ვერ იძლევა რმ-ხელსაწყოების შექმნის შესაძლებლობას და საჭიროა მისი შეცვლა სხვა ისეთი დიელექტრიკული მასალით, რომელიც რადიაციის ზემოქმედების შედეგად მუხტს არ დააგროვებს. ამისათვის კი საჭიროა, რომ დიელექტრიკში იმთავითვე არსებობდეს ჩამჭერი ცენტრები როგორც ხვრელების, ასევე ელექტრონებისათვის ანდა დენის ორივე ტიპის მატარებელს სიდიდით ახლოს მყოფი ძვრადობები ჰქონდეთ. მიახლოებით ასეთი თვისებების დიელექტრიკად შეირჩა ალუმინის ჟანგი Al_2O_3 . დიელექტრიკზე რადიაციის მოქმედების მექანიზმი რთულია – ის მოქმედებს დიელექტრიკის არეში, გამოყოფ საზღვარზე Si-დიელექტრიკი ან ნახევარგამტარის ზედაპირის წინა არეზე. ამას ყველაფერს განსაზღვრავს საწყისი პარამეტრები ანუ დიელექტრიკის მიღების ტექნოლოგია. დიელექტრიკზე რადიაციული ზემოქმედების ეფექტის უშუალო გამოვლენა ელექტრონი-ხვრელი წყვილების შექმნა და მათი ქცევა კრისტალში. სხვადასხვა ტექნოლოგიით შესაძლებელია წყვილის კრისტალში ქცევის რეგულირება.

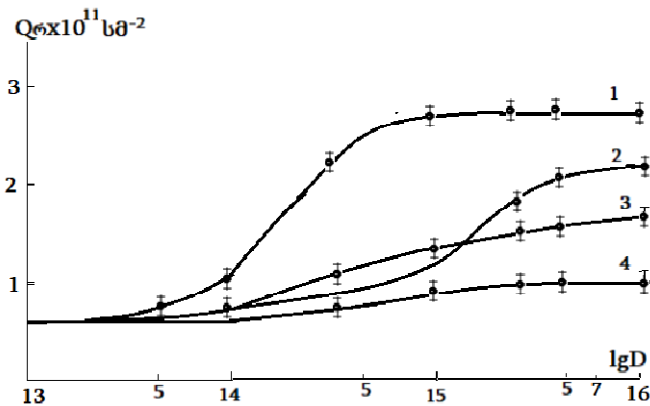
შეიქმნა სტიმულირებული პლაზმური ანოდირების ტექნოლოგია, რომელიც დაბალტემპერატურული და ეფექტურია [41]. ღდნ-სისტემაზე რადიაციული გავლენის შესწავლა ხორციელდება მაიონებელი რადიაციის, კერძოდ, ელექტრონების ან გამა-გამოსხივების მოქმედებით. მძიმე ნაწილაკების მოქმედების შესწავლა არაეფექტურია, რადგან ისინი მხოლოდ მოცულობით დეფექტებს წარმოქმნის.

შემუშავებულმა კატალიზური პლაზმური ანოდირების (კპა) ტექნოლოგიამ აჩვენა, რომ ასე მიღებული SiO_2 -ის დიელექტრიკული ფირები უფრო რმ-ია, ვიდრე სტანდარტული ტექნოლოგიით (მაღალტემპერატურული, თერმული) მიღებულები. ეს ნაჩვენებია **სურათზე 8**. ყველა შემთხვევაში დიელექტრიკული ფირების სისქე 90 ნმ-ს შეადგენდა. აქედან ჩანს, რომ ყოველთვის დადებითია დაგროვილი მუხტი, რომელიც ლითონზე მოდებული დადებითი წანაცვლების ძაბვისას მეტია, ვიდრე უარყოფითი ძაბვისას. დასხივების დოზის ზრდასთან ერთად მუხტის დაგროვება დაიძლიერება.

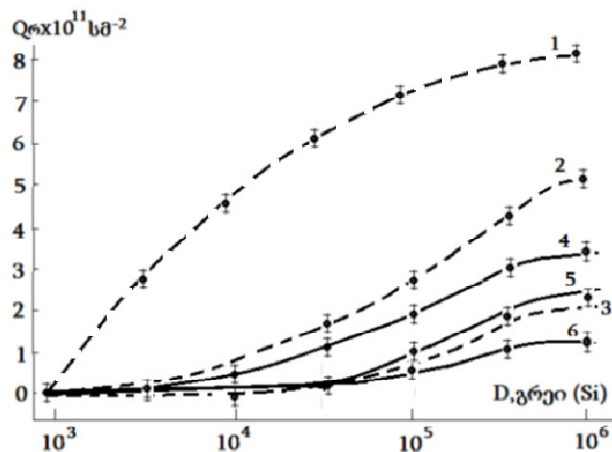


სურათი 8. Al- SiO_2 (თერმული)-Si (—) და Al- SiO_2 (კპა)-Si (----) სტრუქტურებში რადიაციით ინდუცირებული მუხტის დამოკიდებულება ელექტრონების ნაკადზე, დასხივების დროს მასზე სხვადასხვა ძაბვის მოდებისას: 0 (1 და 4), -3 (2 და 5) და +2 ვ (3 და 6).

Al-Al₂O₃-Si სტრუქტურაზე ელექტრონული დასხივების ექსპერიმენტული შედეგები ნაჩვენებია სურათზე 9. ელექტრონების ინტეგრალური ნაკადის ზრდით დაიმზირება Al₂O₃ დიელექტრიკში მუხტის დაგროვება, მაგრამ ეს უფრო მცირეა, ვიდრე SiO₂-ში (სურათი 8) და უფრო დაბალ დოზაზე გადის ნაჯერობაზე. რადიაციის ზემოქმედების მიხედვით, კიდევ მეტი განსხვავებაა გამა-სხივების მოქმედებისას SiO₂-ისა და Al₂O₃-ის შემცველ ლდნ-სტრუქტურებს შორის (სურათი 10). ამ სურათიდან ჩანს, რომ რადიაციულად ინდუცირებული მუხტი SiO₂-ში ყველა შემთხვევაში მეტი გროვდება, ვიდრე Al₂O₃-ში.



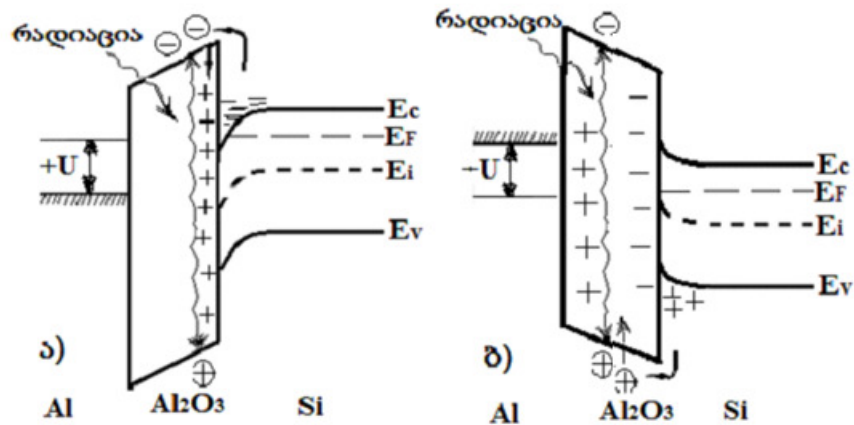
სურათი 9. Al-Al₂O₃-Si სტრუქტურაზე რადიაციით ინდუცირებული მუხტის დამოკიდებულება ელექტრონების ნაკადზე, დასხივების დროს მასზე სხვადასხვა ძაბვის მოდებისას: +2 (1), +1 (2), 0 (3) და -1 ვ (4).



სურათი 10. Al-Al₂O₃-Si (—) და Al-SiO₂-Si (---) სტრუქტურებში რადიაციით ინდუცირებული მუხტის დამოკიდებულება გამა-დასხივების დოზაზე, დასხივების დროს მასზე სხვადასხვა ძაბვის მოდებისას: +2 (1 და 4), -2 (2 და 5) და 0 ვ (3 და 6).

შეიძლება ავაგოთ Al₂O₃ დიელექტრიკით ლდნ-სტრუქტურების რადიაციული დასხივებით მიღებული შედეგების თვისებრივი მოდელი [42]. ეს მოდელი Al₂O₃-ში ითვალისწინებს ელექტრონული და ხვრელური ტიპის ჩამჭერების არსებობას, ელექტრონებისა და ხვრელების ინჟექციას სილიციუმის ფუძემდრდან და ჩამჭერებზე მათ რეკომბინაციას.

ლდნ-სტრუქტურაზე წანაცვლების დადებითი ძაბვისას (სურათი 11ა), რადიაციით ინდუცირებული ელექტრონები ძირითადად ჩაიჭირება $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ გამყოფ საზღვარზე, ხოლო ხვრელები – $\text{Si}-\text{Al}_2\text{O}_3$ გამყოფ საზღვარზე, მაგრამ ამ დადებითი მუხტის დიდი ნაწილი ან კომპენსირდება ანდა რეკომბინირდება სილიციუმიდან ელექტრული ველით ინჟექტირებულ ელექტრონებთან. ელექტრული ველით ინჟექტირებული ელექტრონებისა და რადიაციით ინდუცირებული ხვრელების დენების ფარდობა იზრდება წანაცვლების ძაბვის სიდიდის ზრდით ანუ წანაცვლების ძაბვის ზრდით მცირდება ეფექტური დადებითი მუხტი (სურათი 10, მრუდი 4). ლდნ-სტრუქტურაზე უარყოფითი წანაცვლების ძაბვისას (სურათი 11ბ) კი რადიაციით ინდუცირებული ელექტრონი-ხვრელის წყვილები ისე განცალკევდებიან დიელექტრიკში, რომ $\text{Si}-\text{Al}_2\text{O}_3$ საზღვრის ახლოს ჩაიჭირება ელექტრონები, ხოლო ხვრელები, ძირითადად – Al -თან. Al_2O_3 -ში ჩამჭერებზე ელექტრონული მუხტი არ ვლინდება ან სილიციუმიდან ინჟექტირებულ ხვრელებთან მათი რეკომბინაციის ანდა $\text{Si}-\text{Al}_2\text{O}_3$ საზღვართან ინჟექტირებულ ხვრელებით მათი კომპენსირების გამო. უარყოფითი წანაცვლების სიდიდის ზრდით იზრდება დადებითი მუხტის სიდიდეც (სურათი 10, მრუდი 5).



სურათი 11. Al_2O_3 დიელექტრიკში რადიაციით ინდუცირებული მუხტის დაგროვების მოდელი, როცა რადიაციის მოქმედებისას ლითონზე მოდებულია წანაცვლების დადებითი (ა) და უარყოფითი (ბ) ძაბვები.

ამრიგად, Al_2O_3 -ის უფრო მაღალი რმ SiO_2 -თან შედარებით განპირობებულია იმით, რომ Al -ის პლაზმური ანოდირებით მიღებულ Al_2O_3 -ში არსებობს ჩამჭერი ცენტრები როგორც ელექტრონების, ისე – ხვრელებისათვის, მაშინ როდესაც SiO_2 -ში ისინი მხოლოდ ხვრელებისთვისაა.

ლდნ-სისტემებზე რადიაციის გავლენის შესწავლის შედეგები ასე ჯამდება:

- (ა) კატალიზური პლაზმური ანოდირებით მიღებული SiO_2 რადიაციის მიმართ უფრო ნაკლებადაა მგრძნობიარე, ვიდრე იმს-ების სერიულ წარმოებაში გამოყენებადი თერმული SiO_2 .
- (ბ) ექსპერიმენტულად დადგინდა, რომ კატალიზური პლაზმური ანოდირებით მიღებული Al_2O_3 რადიაციულად უფრო მდგრადია, ვიდრე სხვადასხვა მეთოდებით მიღებული SiO_2 .
- (გ) წარმოდგენილია Al_2O_3 დიელექტრიკიან ლდნ-სტრუქტურაში რადიაციით ინდუცირებული მუხტის დაგროვების მოდელი, რომელიც ითვალისწინებს

Al_2O_3 -ში ელექტრონებისა და ხვრელების ჩამჭერების არსებობას, ფუძემდებრიდან ელექტრონებისა და ხვრელების ინჟექციას და ამ ჩამჭერებზე რეკომბინაციას.

დასასრულ უნდა აღინიშნოს, რომ ამ ნაშრომში მოყვანილია პროფ. ა. გერასიმოვისა და მისი სამეცნიერო ჯგუფის მიერ ნახევარგამტარულ მასალებსა და სტრუქტურებზე რადიაციის გავლენის შესახებ შესრულებული კვლევების მხოლოდ გარკვეული ნაწილი. ერთ შრომაში მათი სრულად გადმოცემა შეუძლებელი იქნებოდა. ეს კვლევები გაგრძელდა და განვითარდა სამეცნიერო ჯგუფის წევრების შემდგომ მოღვაწეობაში.

დამოწმებანი

- [1] А. Б. Герасимов, Б. М. Коноваленко. О низкотемпературном облучении Ge быстрыми электронами. Физ. твер. тела, 1964, 6, 3184.
- [2] А. Б. Герасимов, Б. М. Коноваленко. О низкотемпературном отжиге германия, облученного быстрыми электронами. Физ. твер. тела, 1965, 7, 2545.
- [3] В. С. Вавилов. Действие излучений на полупроводники, 1963, Москва, Изд. физ.-мат. лит.
- [4] В. С. Вавилов, Н. А. Ухин. Радиационные эффекты в полупроводниках и полупроводниковых приборах, 1969, Москва, Атомиздат.
- [5] А. Б. Басман, А. Б. Герасимов, Н. Д. Долидзе. Изохронный отжиг радиационных дефектов в Ge, облученном быстрыми электронами при $T = 77$ К. В. сб.: Радиационная физика неметаллических кристаллов, 1971, Киев, Наукова думка, 207.
- [6] А. Р. Басман, А. Б. Герасимов, Н. Г. Кахидзе, Б. М. Коноваленко. О радиационных дефектах в германии, облученном γ -лучами при $T = 77$ К. В. сб.: Радиационная физика неметаллических кристаллов, 1971, Киев, Наукова думка, 218.
- [7] А. Р. Басман, А. Б. Герасимов, Н. Д. Долидзе, Н. Г. Кахидзе. О светочувствительных радиационных дефектах в Ge, облученном при $T = 77$ К. В. сб.: Радиационная физика неметаллических кристаллов, 1971, Киев, Наукова думка, 210.
- [8] А. Б. Герасимов, Н. Д. Долидзе. О кинетике отжига радиационных дефектов в германии, облученном быстрыми электронами при $T = 77$ К. В. сб.: Радиационная физика кристаллов и p-n переходов, 1972, Минск, Наука и техника, 55.
- [9] А. Р. Басман, А. Б. Герасимов, М. К. Гогтишвили, Н. Д. Долидзе, К. И. Каспарян, Н. Г. Кахидзе, Б. М. Коноваленко. Влияние донорных примесей на отжиг радиационных дефектов в германии. Физ. тех. полупров., 1973, 7, 1377.
- [10] А. Б. Герасимов, М. К. Гогтишвили, Н. Д. Долидзе. Радиационные дефекты в Ge p-типа, облученном быстрыми электронами при низких температурах. В сб.: Радиационные эффекты в германии и кремнии. Препринт КИЯИ-76-24, 1976, Киев, АН Украинской ССР, 44.
- [11] А. Б. Герасимов, М. К. Гогтишвили, Н. Д. Долидзе, Б. М. Коноваленко, М. В. Маградзе. Исследование стадии отжига в области 300 К в германии, облученном быстрыми электронами. Физ. тех. полупров., 1978, 12, 1482.

- [12] А. Б. Герасимов, М. К. Гоготишвили, Н. Д. Долидзе, Б. М. Коноваленко. Об отжиге радиационных дефектов в германии, облученном быстрыми электронами при 77 К, на стадии 220 К. Физ. тех. полупров., 1998, 12, 1427.
- [13] Н. Д. Долидзе. Исследование природы радиационных дефектов в германии р-типа, облученном быстрыми электронами при температуре 77 К. Дисс. на соис. уч. степ. канд. физ.-мат. наук, 1978, Тбилиси, Тбилисский гос. унив.
- [14] К. Дей, Д. Селбин. Теоретическая неорганическая химия, 1969, Москва, Химия.
- [15] Б. И. Болтакс. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках, 1972, Ленинград, Наука.
- [16] Л. Паулинг. Природа химических связей, 1947, Москва, Госхимиздат.
- [17] А. Милнс. Примеси с глубокиви уровнями в полупроводниках, 1977, Москва, Мир.
- [18] А. Б. Герасимов, Н. Д. Долидзе. Влияние света на низкотемператный отжиг радиационных дефектов в германий. Физ. тех. полупров., 1967, 1, 982.
- [19] А. Б. Герасимов, Н. Д. Долидзе. О кинетике отжига светочувствительных дефектов в германии, облученном при $T = 77$ К. В. сб.: Радиационные дефекты в полупроводниках, 1972, Минск, Белорусский гос. унив., 117.
- [20] А. Р. Басман, А. Б. Герасимов, Н. Д. Долидзе, Н. Г. Кахидзе, Б. М. Коноваленко. Об отжиге радиационных дефектов в образцах германия р-типа. Физ. тех. полупров., 1972, 6, 1398.
- [21] А. Б. Герасимов, Н. Д. Долидзе, М. Г. Мцхетадзе. ИК-поглощение в Ge, облученном быстрыми электронами при температуре 77 К. В. сб.: Радиационные эффекты в германии и кремнии. Препринт КИЯИ-76-24, 1976, Киев, АН Украинской ССР, 46.
- [22] А. Б. Герасимов, М. К. Гоготишвили, М. Ш. Джандиери, Н. Д. Долидзе, А. А. Церцвадзе. О возможном механизме взаимодействия радиационных дефектов с химическими примесями. В. сб.: Радиационные эффекты в германии и кремнии. Препринт КИЯИ-76-24, 1976, Киев, АН Украинской ССР, 38.
- [23] А. Б. Герасимов, Н. Д. Долидзе, Б. М. Коноваленко, М. Г. Мцхетадзе. Исследование полосы поглощения в области 0.52 эВ, в германии, облученном быстрыми электронами при температуре 77 К. Физ. тех. полупров., 1977, 11, 1349.
- [24] А. Б. Герасимов, А. Д. Давитури, Н. Д. Долидзе, К. И. Каспарян, Г. Л. Офенгейм. Влияние одноосного сжатия на образование и отжиг радиационных дефектов в германии. В. сб.: Труды международной конференции по радиационной физике полупроводников и родственных материалов, 1980, Тбилиси, Тбилисский гос. унив., 825.
- [25] А. Б. Герасимов, Н. Д. Долидзе, Г. Л. Офенгейм, А. А. Церцвадзе, Т. С. Чолокашвили. К вопросу о природе радиационных дефектов в германии, ответственных за полосу ИК-поглощения 0.52 эВ. Вопр. ат. науки и тех. (Сер.: Физ. радиац. поврежд. и радиац. материаловед.), 1982, 65, 5.
- [26] A. B. Gerasimov, N. D. Dolidze, R. M. Donina, B. M. Konovalenko, G. L. Ofengeim, A. A. Tsertsvadze. On the identification and possible space orientation of "Light-Sensitive" defects in Ge. Physica Status Solidi A, 1982, 70, 23.
- [27] Н. Д. Долидзе, Г. Л. Офенгейм, Т. С. Чолокашвили, А. А. Церцвадзе. О природе радиационных дефектов в германии ответственных за полосу ИК поглощения

- 0.52 эВ. В. сб.: Вопросы микроэлектроники и физики полупроводниковых приборов, 1980, Тбилиси, Мион, 23.
- [28] Н. Д. Долидзе, Г. Л. Офенгейм, Т. С. Чолокашвили. О дихроизме полосы поглощения 0.52 эВ в облученном германии. В. сб.: Тезисы докладов юбилейной конференции, посвященной 60-летию установления советской власти в Грузии и 40-летию со дня основания АН Грузинской ССР, 1981, Тбилиси, АН Грузинской ССР, 187.
- [29] Н. Д. Долидзе, Г. Л. Офенгейм, Т. С. Чолокашвили. К дивакансионной модели радиационных дефектов в германии. В. сб.: Вопросы микроэлектроники и физики полупроводниковых приборов, 1983, Тбилиси, Мион, 25.
- [30] Н. Д. Долидзе. Идентификация и модель дивакансии в германии и арсениде галлия. Дисс. на соиск. уч. степ. докт. физ.-мат. наук, 2001, Тбилиси, Тбилисский гос. унив.
- [31] Н. Д. Долидзе, Б. Е. Цеквава. К модели дивакансии в германии. Физ. твер. тела, 2002, 44, 1043.
- [32] А. Б. Герасимов, Н. Д. Долидзе, Б. М. Коноваленко, С. М. Рывкин. О гистерезисном характере вольтамперной характеристики германиевого $p-n$ перехода, созданного облучением. Физ. твер. тела, 1965, 7, 2562.
- [33] A. L. McWhorter, R. H. Rediker. The cryosar – A new low-temperature computer component. Proc. IRE, 1959, 47, 1207.
- [34] В. П. Доброго, А. А. Рогачев, С. М. Рывкин, И. Д. Ярошецкий. ВАХ компенсированного германия. Физ. твер. тела, 1961, 3, 1298.
- [35] М. Н. Абуладзе, А. Б. Герасимов. Кинетика образования и отжига радиационных дефектов на поверхности кремния. Физ. тех. полупров., 1974, 8, 792.
- [36] N. Dolidze, G. Eristavi, Z. Jibuti. Investigation of radiation-stimulated processes and their implementation in solid-state electronics. In: Proceedings of the Georgian Symposium for Project Development and Conversion, 1995, Tbilisi, 96.
- [37] N. Dolidze, G. Eristavi, Z. Jibuti. Small dose radiation stimulated processes in semiconductor materials and structures. Bull. Georgian Acad. Sci., 1998, 158, 50.
- [38] N. Dolidze, G. Eristavi, Z. Jibuti, G. Narsia, K. Kasparyan, L. Koptonashvili. Investigation of small dose radiation stimulated processes in semiconductor materials and structures. Bull. Georgian Acad. Sci., 1998, 158, 50.
- [39] G. L. Eristavi, N. D. Dolidze, Z. V. Jibuti. Method of increase the luminous intensity of optoelectronic emitting structures by radiation-thermal treatment. Georgian Eng. News, 1999, 4, 77-79.
- [40] А. Б. Герасимов, Н. Р. Аигина, Л. И. Ушангишвили, А. Г. Шилло. Технологические аспекты создания радиационно-стойких МОП ИС. Заруб. электронная тех., 1979, 1 (196), 3.
- [41] А. П. Бибилашвили, А. Б. Герасимов, Г. Б. Чахунашвили, А. Г. Шилло. Влияние облучения электронами и протонами на Al_2O_3 , полученного плазменным анодированием. Микроэлектроника, 1977, 51 (84), 254-259.
- [42] А. П. Бибилашвили. Разработка низкотемпературных процессов создания полупроводниковых приборов и ИМС. Дисс. на соиск. уч. степ. докт. физ.-мат. наук, 2001, Тбилиси, Тбилисский гос. унив.

ნახევარგამტარებში მიმდინარე
დიფუზიური პროცესების მქადაგებები

ზ. ჯიბუტი, ა. ბიბილაშვილი, ნ. დოლიძე

ი. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
თბილისი, საქართველო
სსიპ მიკრო- და ნანოელექტრონიკის ინსტიტუტი
თბილისი, საქართველო
z.jibuti@gmail.com

მიღებულია 2022 წლის 27 ივნისს

ანოტაცია

ნაშრომში წარმოდგენილია პროფესორ ალექსი გერასიმოვისა და მისი კვლევითი ჯგუფის მიერ შემუშავებული ახლებური მიდგომა ნახევარგამტარებში მინარევების დიფუზიის პროცესების აღწერისადმი. მინარევების ფართო სპექტრისათვის არის შესწავლილი Ge , Si , $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ და $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{IV}}$ ნახევარგამტარულ მასალებში დიფუზიის კოეფიციენტების დამოკიდებულება პროცესის განხორციელების მთელ რიგ პირობებზე და, განსაკუთრებით, ტემპერატურაზე. ჩატარებულია ანალიზი, თუ რამდენად სრულყოფილადაა შესაძლებელი სტანდარტული ფიზიკური მოდელებით აიხსნას ნახევარგამტარებში მინარევების დიფუზიის კოეფიციენტებისათვის დამზერილი ტემპერატურული დამოკიდებულებების თავისებურებანი. თეორიულადაა ნაჩვენები, რომ ნახევარგამტარებში მინარევის დიფუზიის კოეფიციენტის მნიშვნელობა დამოკიდებულია მოცემულ ნახევარგამტარში მინარევის ენერგეტიკული დონეების დასახლების ხარისხზე დიფუზიური პროცესის მიმდინარეობის ტემპერატურაზე. სხვაგვარად რომ ვთქვათ, ნახევარგამტარებში მინარევების დიფუზიის სიჩქარეს განსაზღვრავს ის ქიმიური ბმები, რომლებიც წარმოიქმნება მინარევულ და კრისტალური მატრიცის ატომებს შორის დიფუზიის ტემპერატურაზე.

პროფესორ ალექსი გერასიმოვის სამეცნიერო მოღვაწეობა თავიდანვე დაკავშირებული იყო ნახევარგამტარულ მასალებში რადიაციული დეფექტების ფიზიკური თვისებებისა და ბუნების შესწავლასთან. ეს თემატიკა თავისთავად მოიცავს ნახევარგამტარებში დეფექტების (მათ შორის ქიმიურის) წარმოქმნის, დიფუზიისა და ტრანსფორმაციის პროცესებს [1]. აქედან გამომდინარე, მეცნიერს ბუნებრივად გაუჩნდა ინტერესი მთელი სიღრმით გარკვეულიყო ნახევარგამტარულ მასალებში მინარევების დიფუზიურ პროცესებში და მექანიზმებში.

წინამდებარე ნაშრომი ეხება პროფ. ა. გერასიმოვისა და მისი სამეცნიერო ჯგუფის მიერ შემუშავებულ კონცეფციას იმის თაობაზე, თუ დიფუზიური მინარევული ატომების რა ფიზიკური თვისებები განსაზღვრავს ნახევარგამტარულ მასალებში მათი გადაადგილების სიჩქარეს [2 – 5].

დიფუზიის პროცესი, როგორც ნახევარგამტარული მასალების ლეგირების ხერხი, მეცნიერების მხრივ აქტიურად შესწავლის საგნად იქცა, განსაკუთრებულად მას შემდეგ,

რაც გასული საუკუნის 50-იან წლებში ნახევარგამტარების ბაზაზე შეიქმნა პირველი მიკროელექტრონული ხელსაწყოები. დიფუზიის პროცესების აღმწერ დღევანდელ მოდელებში განხორციელებულია მცდელობა, მოინახოს კორელაცია, ერთი მხრივ, ნახევარგამტარის შემადგენელ ატომებისა და, მეორე მხრივ, დიფუზიანტი ატომების ისეთ ფიზიკურ მახასიათებლებს შორის, როგორიცაა ატომური თუ იონური რადიუსი, ელექტრონის შეწყვილების უნარი, ელექტროუარყოფითობა და ა.შ., და ამ გზით აიხსნას მათი დიფუზიის სიჩქარეებს შორის შენიშნული მსგავსებები, თუ განსხვავებები.

პოულობდნენ რა კონკრეტულ ნახევარგამტარულ მასალაში დიფუზიანტი ელემენტების მცირე ჯგუფში გარკვეულ კანონზომიერებას, ვერ ახერხებდნენ დიფუზიის შესაბამისი მოდელების განზოგადებას დიფუზიანტების მთელ სპექტრზე. ანუ არ არსებობდა ერთიანი მოდელი, რომელიც ახსნიდა, თუ რატომაც ერთიდაიგივე მინარევული ატომის დიფუზიის კოეფიციენტები კარდინალურად განსხვავებული, მაგალითად, ისეთი მსგავსი ფიზიკური თვისებების მქონე ნახევარგამტარულ მასალებში, როგორიცაა Ge და Si, ან რატომ აქვს ერთიდაიგივე ნახევარგამტარულ მასალაში მკვეთრად განსხვავებული დიფუზიის კოეფიციენტები მენდელეევის ქიმიურ ელემენტთა პერიოდული სისტემის ერთიდაიგივე ჯგუფის ელემენტებს [6 – 15].

განვიხილოთ კონკრეტული მაგალითები.

კლასიკური ნახევარგამტარები Ge და Si მენდელეევის სისტემის IV ჯგუფის ელემენტებს წარმოადგენს. თუ ჩავატარებთ ანალიზს, თუ დიფუზიის როგორი კოეფიციენტები აქვს I – VIII ჯგუფის ელემენტებს, იკვეთება კანონზომიერება, რომ I და VIII ჯგუფის ელემენტებისათვის $D \sim 10^{-6} - 10^{-5}$ სმ²/წმ, რაც სიდიდის 6 – 7 რიგით აღემატება III, IV და V ჯგუფის ელემენტების დიფუზიის კოეფიციენტებს. აღნიშნულ ეფექტს უკავშირებენ იმ გარემოებას, თუ რამდენად მსგავსი ან განსხვავებულია დიფუზიანტი ატომის გარე ელექტრონული გარსი Ge-ისა და Si-ის ელექტრონულ გარსებთან მიმართებით.

შემოთავაზებულია დიფუზიის რიგი მექანიზმებისა, როგორიცაა: კვანძთაშორისი გადაადგილება, გადაადგილება ვაკანსიების გზით, ატომების მიერ ადგილების უშუალო და წრიული გაცვლები, ესტაფეტური დიფუზია, დისოციაციური გადაადგილება, დიფუზია განვრცობილ დეფექტებზე (დისლოკაციები, წყობის დეფექტები, მარცვლების საზღვრები და ა.შ.). ყველა ამ დიფუზიური მექანიზმისათვის მნიშვნელოვანი ფაქტორია დიფუზიანტი ატომების ნახევარგამტარის კვანძთაშორის ან კვანძებში ყოფნის ალბათობები.

ზემოთ მოყვანილი დიფუზიის კოეფიციენტების განსხვავების ასახსნელად გამოდიან იმ მოსაზრებიდან, რომ მინარევის ატომი დიფუზიის პროცესში შეიძლება გადაადგილდეს როგორც მესერის კვანძების გზით, როდესაც ადგილი იცვლება მეზობელ რეგულარულ ატომთან ან ვაკანსიასთან, ისე – კვანძთაშორის სივრცეში. კვანძში მოხვედრისას მინარევული ატომი შეეცდება დაამყაროს ქიმიური ბმა ძირითადი მასალის 4 მეზობელ ატომთან. ასეთი ბმების წარმოქმნა ხელს უწყობს მინარევული ატომის დაყოვნებას კვანძში, რაც, თავის მხრივ, ამცირებს დიფუზიის სიჩქარეს. ვაკანსიურ მექანიზმს სწორედაც უფრო მცირე დიფუზიის კოეფიციენტი ახასიათებს, ვიდრე კვანძთაშორის მექანიზმს.

Ge-სა და Si-ს გარე შრეებზე 4 – 4 ელექტრონი აქვს s^2p^2 ტიპის მდგომარეობებში, რომლებიც ქმნის sp^3 ჰიბრიდულ ტეტრაედრულ ორბიტალებს და ახორციელებს მტკიცე ბმებს მეზობელ 4 ატომთან. იგულისხმება, რომ, რადგანაც III და V ჯგუფის ელემენტებს აგრეთვე s და p ელექტრონები აქვს, მათაც უნდა ჰქონდეს კოვალენტური ორბიტები და

ისინიც უნდა ქმნიდეს ბმებს კვანძებში, რაც, თავის მხრივ, განაპირობებს დიფუზიის კოეფიციენტების სიმცირეს.

I და VIII ჯგუფის მინარევებს აქვს s, მაგრამ არა – p სავალენტო ელექტრონები, რომლებიც საჭიროა ჰიბრიდული ბმების წარმოსაქმნელად. შესაბამისად, კვანძებში მათი ყოფნა არასტაბილურია და დიფუზიის პროცესი ძირითადად კვანძთაშორისი მექანიზმით ხორციელდება, რაც განაპირობებს დიფუზიის კოეფიციენტების შედარებით მაღალ მნიშვნელობებს.

ზემოთ მოყვანილი დიფუზიის კოეფიციენტების სიდიდეებში განსხვავების ახსნა ლოგიკურია, მაგრამ პროფ. ა. გერასიმოვისა და მისი სამეცნიერო ჯგუფის მიერ ჩატარებულმა ანალიზმა გამოავლინა რიგი სხვა ექსპერიმენტული ფაქტებისა, რომლებიც ვერ ჯდება ადრე აღნიშნულ მოდელებში და მოითხოვდა მათი მიზეზების დადგენას [2 – 5]:

1. Zn-სა და Cd-ს, რომლებიც ელემენტთა პერიოდული სისტემის II ჯგუფს მიეკუთვნება, და, მსგავსად VIII ჯგუფის ელემენტებსა, მხოლოდ 2s ელექტრონი აქვს სავალენტო შრეზე, Si-ში დიფუზიის პრაქტიკულად იგივე კოეფიციენტი აქვს, როგორც I და VIII ჯგუფის ელემენტებს, მაგრამ Ge-ში – ისეთივე დაბალი, როგორც III და V ჯგუფის ელემენტებს.
2. Fe-სა და Au-ს Si-ში აქვს გაცილებით უფრო მაღალი დიფუზიის კოეფიციენტი, ვიდრე Ge-ში.
3. Cu-სა და Au-ს Ge-ში აქვს გაცილებით უფრო მაღალი დიფუზიის კოეფიციენტი, ვიდრე Si-ში.

აღნიშნული და დიფუზიის პროცესის სიჩქარეებისთვის დამახასიათებელი რიგი სხვა თავისებურებების ასახსნელად ა. გერასიმოვმა კოლეგებთან ერთად ყურადღება მიაქცია იმ ფაქტს, რომ დიფუზიის პროცესში ესა თუ ის მინარევი სხვადასხვა ნახევარგამტარში სხვადასხვა მუხტურ მდგომარეობაში იმყოფება და, შესაბამისად, გარე შრეზე აქვს ელექტრონთა განსხვავებული რაოდენობა (მზომელი ელექტრონები). მართლაც, მაგალითად:

1. Zn და Cd Ge-ში ქმნის 2 – 2 აქცეპტორულ დონეს $E_v + 0.03$ და 0.09 ევ და $E_v + 0.05$ და 0.15 ევ, შესაბამისად [16]. დიფუზიის ტემპერატურაზე ორივე დონე იონიზებულია და ეს ელემენტები დიფუნდირებენ, როგორც Zn^{2-} და Cd^{2-} იონები გარე შრის s^2p^2 კონფიგურაციით. მაშასადამე, იქმნება sp^3 ჰიბრიდული კავშირები Ge-ის მეზობელ რეგულარულ ატომებთან. სწორედ ამიტანა განპირობებული მათი Ge-ში დიფუზიის კოეფიციენტების დაბალი მნიშვნელობები.
2. იგივე მინარევები, Zn და Cd, Si-ში იძლევა დონეებს $E_v + 0.31$ და 0.67 ევ და $E_v + 0.55$ და 0.67 ევ, შესაბამისად [17]. დიფუზიის პირობებში Zn-ს აქვს 3 ელექტრონი გარე შრეზე, ხოლო Cd-ს – 2. ეს განსხვავება განაპირობებს მათ უფრო სწრაფ დიფუზიას Si-ში, ვიდრე Ge-ში. ანალოგიურ ანალიზს Si-ში Fe-ის დიფუზიის პროცესის მიმართ მივყავართ იმ დასკვნამდე, რომ აქ გარე შრეზე მხოლოდ 1 ელექტრონის არსებობა განაპირობებს უფრო მაღალ დიფუზიის კოეფიციენტს, ვიდრე Ge-ში.

მკვლევართა ჯგუფმა მიაქცია აგრეთვე ყურადღება იმ ფაქტს, რომ როდესაც ხდება შედარება იმ მინარევების დიფუზიის კოეფიციენტებისა, რომლებსაც გარე შრეზე ელექტრონების ერთნაირი რაოდენობა აქვს, მნიშვნელოვანი ხდება მათი დიფუზიის კვანძთაშორისი მექანიზმი, სადაც არსებით როლს ასრულებს არა მათი ტეტრაედრული, არამედ – ატომური ან იონური რადიუსები.

აღნიშნული დასტურდება, მაგალითად, Ge-ში I ჯგუფის ელემენტების – Li, Cu, Ag და Au – რადიუსების ზრდით დიფუზიის კოეფიციენტების მნიშვნელობათა შემცირებასთან კორელაციით.

ყოველივე ზემოთ თქმულმა მკვლევართა ჯგუფს მისცა საშუალება ჩამოეყალიბებინა კონცეფცია, რომლის მიხედვითაც, ნახევარგამტარებში მინარევების დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდე დამოკიდებულია მოცემულ ნახევარგამტარში მინარევების ელექტრონული ენერგეტიკული დონეების დასახლების ხარისხზე იმ ტემპერატურის პირობებში, რომელზედაც ტარდება დიფუზია. სხვაგვარად შეიძლება ითქვას, რომ ნახევარგამტარებში მინარევების დიფუზიის სიჩქარეს განსაზღვრავს ის რეალური ქიმიური კავშირები, რომლებსაც ახორციელებს მინარევული ატომები კრისტალური მატრიცის ატომებთან დიფუზიის ჩატარების ტემპერატურებზე.

როგორც ზემოთ ითქვა, დიფუზიის შემოთავაზებული მოდელი შემუშავებული იყო Ge-სა და Si-ში მინარევების დიფუზიის პროცესების ანალიზის საფუძველზე. იმისთვის, რომ დიფუზიის მოდელი არ ატარებდეს კერძო ხასიათს, იგი სამართლიანი უნდა იყოს ყველა ცნობილი ნახევარგამტარული მასალისათვის. შემდგომში ზ. ჯიბუტის მიერ დიფუზიის აღნიშნული მექანიზმის სამართლიანობა შემოწმებულ იქნა $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$ და $A^{IV}B^{IV}$ ტიპის ნახევარგამტარებისათვის და გაკეთდა დასკვნა, რომ დიფუზიის ზემოთმოყვანილი მოდელი უნივერსალურ ხასიათს ატარებს [18 – 20].

დიფუზიის აღნიშნული მოდელის დამადასტურებელ ფაქტებად შეიძლება ჩაითვალოს ისიც, რომ წარმოდგენილი მოდელის ფარგლებში შესაძლებელი გახდა ახსნილიყო რიგი ფიზიკური პროცესებისა ნახევარგამტარებში, როგორიცაა მაგალითად:

1. დონორული მინარევებით ძლიერ ლეგირებულ Si-ში ადგილი აქვს ოქროს ხსნადობის მკვეთრ ზრდას. ჩვეულებრივი დიფუზიის პირობებში Au-ს, როგორც I ჯგუფის ელემენტს, გარე შრეზე ერთი ელექტრონი აქვს და მეზობელ ატომებთან ახორციელებს კავშირებს მხოლოდ ამ ერთი ელექტრონით, რაც უზრუნველყოფს Au-ის დიფუზიის მაღალ კოეფიციენტს Si-ში. ძლიერ ლეგირებულ Si-ში ფერმის დონე გადის აკრძალულ ზონაში ისე, რომ Au-ის აქცეპტორული დონე $E_c - 0.54$ ევ იონიზებულია და ბმებს კვანძში უკვე 2 ელექტრონით ახორციელებს. ეს იწვევს Au-ის აქტივაციის ენერგიის ორჯერ გაზრდას და, შესაბამისად, დიფუზიის კოეფიციენტის შემცირებას, რაც დაიმზირება ექსპერიმენტზე [4].
2. დეფექტების წარმოქმნისათვის საჭირო ზღვრულზე ნაკლები ენერგიის რადიაციის მცირე დოზის მოქმედებისას ადგილი აქვს ე.წ. რადიაციულად სტიმულირებულ დიფუზიას. რადიაციით სტიმულირებული დიფუზიის შემოთავაზებული მექანიზმი იმაში მდგომარეობს, რომ დიფუზიის აქტივაციის ენერგია დამოკიდებულია იმ კონკრეტულ პირობებზე, რომლებიც განსაზღვრავს დიფუზიის ბმას მატრიცასთან დიფუზიის პირობებში. რადიაციის მოქმედება იწვევს დამაკავშირებელი ქიმიური ბმების გაწყვეტას და ამავდროულად, პროცესის მიმდინარეობის ტემპერატურის (აკრძალულ ზონაში ფერმის დონის მდებარეობის) გათვალისწინებით, გასაგები ხდება დიფუზიის კოეფიციენტის მნიშვნელობებს შორის განსხვავება [3].
3. Ge-სა და Si-ზე რადიაციის მოქმედების პროცესში მიღებული ექსპერიმენტული შედეგები იუწყება, რომ ამ ნივთიერებების შემადგენელი ატომების თვითდიფუზიის კოეფიციენტები სიდიდის 2 – 3 რიგით აღემატება თერმოდირფუზიით მიღებულ შედეგებს. ეს ფაქტი ძნელად ასახსნელი იყო ზემოთ მოყვანილი დიფუზიის მოდელის ფარგლებში. თუმცა, ნაჩვენები იქნა, რომ

აღნიშნული ეფექტი დიფუზიის ესტაფეტური მექანიზმით აიხსნება, რომლის დროსაც ადგილი აქვს ჰანტელური კვანძთაშორისი კონფიგურაციის გადაადგილებას. ე.ი. დიფუზიური პროცესის ეფექტურობის განმსაზღვრელი ფაქტორია დიფუზანტისა და ძირითადი მესრის ატომებს შორის წარმოქმნილი ქიმიური ბმების სიძლიერე. დიფუზიის აღნიშნული მექანიზმი აღწერს ისეთი კვანძთაშორისი ატომების დიფუზიას, რომლებიც არაფრით არ განსხვავდება მესრის რეგულარული ატომებისაგან და რეალურად არის არა გარკვეულად ნიშანდებული ატომების დიფუზია (დიფუზიის კლასიკური შემთხვევა, სადაც ადგილი აქვს მასის გადატანას), არამედ – ატომების მიერ დაკავებული კვანძთაშორისი მდგომარეობების გადანაცვლებას წარმოადგენს. ეს მოსაზრება დასტურდება ექსპერიმენტული მონაცემებით [5].

შემდგომში, პროფ. ა. გერასიმოვისა და მისი კოლეგების მრავალწლიანი სამეცნიერო მუშაობის პერიოდში განხორციელებულმა ექსპერიმენტულმა კვლევებმა, რომლებიც პოულობდა თანაკვეთას დიფუზიურ-აქტივაციურ პროცესებთან, ნათლად აჩვენა ნახევარგამტარებში დიფუზიური პროცესების მიმდინარეობის მათემატიკური ხედვის სამართლიანობა [18 – 27].

დამოწმებანი

- [1] Ред. Л. С. Смирнов. Физические процессы в облученных полупроводниках, 1977, Новосибирск, Наука.
- [2] А. Б. Герасимов, Б. А. Герасимов, А. А. Церцвадзе. Влияние зарядового состояния примеси на их диффузию в полупроводниках. Сообщ. АН Грузинской ССР, 1975, 77, 1, 53-56.
- [3] А. Б. Герасимов, М. Ш. Джандиери, А. А. Церцвадзе. Модель радиационно-стимулированной диффузии при диссоциативном механизме. Физ. тех. полупров., 1978, 12, 6, 1000-1003.
- [4] А. Б. Герасимов, М. Ш. Джандиери, А. А. Церцвадзе. К вопросу о диффузии золота в сильно легированном кремнии. Физ. тех. полупров., 1978, 12, 6, 1193-1194.
- [5] А. Б. Герасимов, А. А. Церцвадзе. О механизме самодиффузии в Ge и Si. Физ. тех. полупров., 1979, 13, 2, 350-352.
- [6] Б. И. Болтакс. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках, 1972, Ленинград, Наука.
- [7] Ed. D. Shaw. Atomic Diffusion in Semiconductors, 1973, London–New York, Plenum Press.
- [8] B. Tuck. Introduction to Diffusion in Semiconductors, 1974, Stevenage, Peregrinus.
- [9] X. Мерер. Диффузия в твердых телах, 2011, Москва, Интеллект.
- [10] B. Tuck. Diffusion in semiconductors. Microelectronics J., 1982, 13, 5, 29-34.
- [11] W. Frank, U. Gösele, H. Mehrer, A. Seeger. Diffusion in silicon and germanium. In: Diffusion in Crystalline Solids (Ed. G. E. Murch, A. S. Nowick), 1984, Orlando, Academic Press, Ch.2, 29-34 .
- [12] Н. Н. Рунов. Строение атомов и молекул, 1994, Москва, Просвещение.
- [13] С. Зи. Физика полупроводниковых приборов, 1, 1984, Москва, Мир.
- [14] A. F. W. Willoughby. Atomic diffusion in semiconductors. Rep. Prog. Phys., 1978, 41, 10, 1665-1705.

- [15] Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников, 1989, Москва, Наука.
- [16] Б. А. Аронзон, С. Д. Лазарев, Е. З. Мейлихов. Физические свойства полупроводниковых материалов, 1973, Москва, Инст. ат. энер. им. И. В. Курчатова.
- [17] Отв. ред. Б. И. Болтакс. Компенсированный кремний, 1972, Ленинград, Наука.
- [18] З. В. Джибути, Г. А. Тахмазиди. Влияние химической связи на диффузию примесей в полупроводниках типа $A^{III}B^V$. В сб.: Тез. докл. IV Респ. конф. мол. уч. и спец. по вопр. МЭ и физ. п/п приб., 1980, Тбилиси, Мион, 155-156.
- [19] З. В. Джибути. Исследования свойств радиационных дефектов в GaAs и механизма их лазерного отжига (Дисс. на соис. уч. ст. канд. физ.-мат. наук), 1989, Тбилиси, Тбилисский гос. унив.
- [20] З. В. Джибути. Механизм импульсного фотонного отжига в полупроводниках с ковалентными и смешанными связями (Дисс. на соис. уч. ст. докт. физ.-мат. наук), 2006, Тбилиси, Тбилисский гос. унив.
- [21] I. G. Gverdsiteli, A. B. Gerasimov, Z. G. Gogua, Z. V. Jibyti, M. G. Pkhakadze. Physical principles of athermic processes in the microelectronic technology. In: Celostatna konferencia mikroelektronika sorahranicnou ucastou, 1989, Bratislava, 36-37.
- [22] И. Г. Гвердцители, А. В. Герасимов, З. Г. Гогуа, З. В. Джибути, Д. А. Кимеридзе, М. Г. Пхакадзе, В. Н. Сванидзе. Нетепловой механизм фазового перехода I рода, дефектообразования и диффузии в ковалентных кристаллах. В сб.: Тр. конф. физ. посвящ. 80-летию со дня рожд. акад. АН Грузинской ССР проф. М. М. Мирианашвили, 1989, Тбилиси, Изд. Тбилисского унив., 122-128.
- [23] И. Г. Гвердцители, А. Б. Герасимов, З. Г. Гогуа, З. В. Джибути, М. Г. Пхакадзе. Электронно-дырочный механизм образования точечных дефектов в ковалентных кристаллах. Сообщ. АН Грузинской ССР, 1987, 127, 3, 517-520.
- [24] И. Г. Гвердцители, А. Б. Герасимов, З. Г. Гогуа, З. В. Джибути, М. Г. Пхакадзе. О механизме диффузии в ковалентных кристаллах. Сообщ. АН Грузинской ССР, 1987, 128, 2, 293-296.
- [25] А. Б. Герасимов, З. Г. Гогуа, З. В. Джибути, Д. А. Кимеридзе, М. Г. Пхакадзе, В. Н. Сванидзе. Новый механизм диффузии в конденсированных системах. В сб.: Тез. докл. 1-го Всесоюз. пост. сем. по низкотемпер. легир. п/п и многосл. струк. МЭ, 1987, Устинов, 22-22.
- [26] Н. М. Алания, А. Б. Герасимов, З. Г. Гогуа, З. В. Джибути, Г. Л. Офенгейм, Г. А. Тахмазиди, Т. С. Чолокашвили. Энергия связи и глубина залегания уровней в германии и крумнии. В сб.: Тез. докл. 4-ой Респ. конф. мол. уч. и спец. по вопр. МЭ и физ. п/п приб., 1980, Тбилиси, Мион, 5-6.
- [27] А. Б. Герасимов, З. В. Джибути, Г. А. Тахмазиди. Влияние химической связи на коэффициент диффузии в металлах. В сб.: Тез. докл. 4-ой Респ. конф. мол. уч. и спец. по вопр. МЭ и физ. п/п приб., 1980, Тбилиси, Мион, 15-16.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF
ANTIBACTERIAL PROPERTIES OF ALOE VERA / CHONDROITIN
SULFATE / NANOCELLULOSE NANOCOMPOSITE HYDROGEL

M. R. Mohammad Shafiee¹, P. Farsaiee Nejad², Z. Shams Ghahfarokhi²

¹ Department of Chemistry

Faculty of Sciences

Najafabad Branch – Islamic Azad University

Najafabad, Esfahan, Iran

dr.mshafiee98@gmail.com

² Sepahan Damesh New Technologies and Research Center

Esfahan, Iran

parsafarsaee@gmail.com

shams_sh525@yahoo.com

Accepted 2021 October 17

Abstract

Authors report the synthesis of nanocomposite hydrogel as an antibacterial agent. In this work, the nanocomposite hydrogel was synthesized using freeze-drying method by blending Aloe vera, chondroitin sulfate and nanocellulose. The synthesized nanocomposite was characterized using Fourier transform infrared (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric analysis (TGA). The evidence showed that there is a noteworthy chemical interaction between the Aloe vera, chondroitin sulfate and nanocellulose. In addition, equilibrium degree of swelling of nanocomposite hydrogel was determined gravimetrically. The antibacterial studies of Aloe vera / chondroitin sulfate / nanocellulose nanocomposite hydrogel was evaluated against *Escherichia coli* (gram-negative) and *Staphylococcus aureus* (gram-positive) bacteria. The results illustrated that the nanocomposite hydrogel has good antibacterial activity against gram-positive and gram-negative bacteria and can be suitable for antimicrobial applications.

1. Introduction

Hydrogels have been defined in many different ways by researchers over the years. The most usual of these is that hydrogel is a water-swollen, and cross-linked polymer chains produced by the simple reaction of one or a few monomer units. Another definition is that hydrogel is a hydrophilic polymer that shows the ability to swell and retain amount of water within its structure, but will not dissolve in water. Hydrogels have gained significant attention in the past 50 years, due to their special applications [1, 2]. Hydrogel-based products constitute a group of polymeric materials, the hydrophilic structure of which would make them capable of holding vast amounts of water in their three-dimensional networks. Using of these products in a number of environmental and industrial areas of application has a great importance [2].

Hydrogel polymers are three-dimensional hydrophilic compounds that are able to absorb, expand, and hold large amounts of liquid [3, 4]. Polymeric hydrogels have empty pores / spaces between their cross-linked tissues. Therefore they can be used to synthesize nanoparticles and act as nanoreactors [5]. Among the various polymers proposed for the preparation of hydrogels, polysaccharides have many practical advantages over the synthetic polymers initially employed in the field of pharmaceuticals [6]. Polysaccharides contain more than ten monosaccharide units linked by glycosidic bonds. Besides, polysaccharides can be obtained from various abundant renewable resources in nature, namely plant (cellulose, acemannan, and starch), algae (e.g. agarose, alginate, carrageenan, fucoidan, and ulvan), microbial (bacterial cellulose, dextran, and gellan gum) and animals (e.g. chondroitin sulphate, chitin / chitosan, glycosaminoglycans, hyaluronan, and heparin) [7, 8]. Polysaccharides, as natural biopolymers, are biocompatible, biodegradable and non-toxic. Polysaccharides have a great number of functional groups such as carboxyl, hydroxyl and amino groups that make them easily physically blended or chemically modified [9, 10]. These characteristics together with their inherent and biological properties proposed that polysaccharides are promising biomaterials. Hydrogels containing polysaccharides have biocompatibility with the human body. Therefore they have been widely used in biomedical applications. In addition, hydrogels are similar to natural living tissue more than any other category of synthetic biomaterials, because they have high water content and soft consistency, which makes them resemble natural tissues [11].

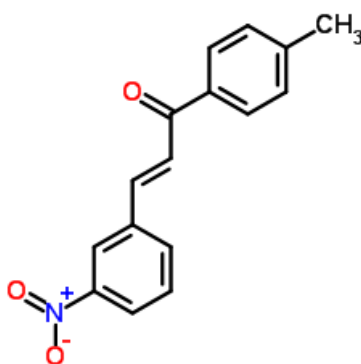


Figure 1. Schematic representation of Aloe vera leaf pulp structure and its components.

Aloe vera (AV) is a natural tissue used to produce hydrogel. The Aloe vera plant is a member of lily family which is full of juice and similar to a cactus. Aloe vera pulp consisted of three structural components including the cell walls, the degenerated organelles and the viscous liquid contained within the cells. These three components are distinctive from each other both in terms of sugar composition and morphology [12] as shown in **Figure 1**. Many reports have suggested that Aloe vera gel has numerous beneficial properties for wound healing, including the abilities to penetrate and anesthetize tissue, prevent bacterial, viral and fungal growth, act as an anti-inflammatory agent and enhance blood flow [13]. Furthermore, Aloe vera has been used externally to treat kind of skin conditions such as eczema, cuts and burns. It is supposed that sap from Aloe vera reduces inflammation and pain. It has antibiotic and antiseptic characteristics which make it highly valuable in treating abrasions and cuts [14, 15]. *In vitro* extracts of Aloe vera motivate the proliferation of several cell types. Many studies have shown that treatment with whole Aloe vera gel extracts resulted in faster healing of wounds [16, 17].

The researchers have confirmed the effect of Aloe vera on increasing collagen synthesis and wound contraction. This property is ascribed to the mannose-6-phosphate known to be present in Aloe vera gel [18]. Polysaccharides from Aloe increase both the proliferation of fibroblasts and the production of hydroxyproline and hyaluronic acid in fibroblasts, which play significant roles in extracellular matrix remodeling within wound healing [19].

Chondroitin sulfate (CS) is a sulfated glycosaminoglycan that is usually found attached to proteins as part of a proteoglycan. CS is a biopolymer which has different advantages such as biocompatibility, biodegradability, availability, and highly versatility. CS is composed of a chain of alternating disaccharide unit polymers of D-glucuronic acid and N-acetyl galactosamine sulfated at either 4- or 6-positions [20]. Chemical structure of one unit in a CS chain [21] is shown in **Figure 2**. CS is found in natural cartilage and other tissues, and has biological properties including degradable, non-toxic, adhesive, anti-inflammatory, thickening, promoting cartilage regeneration, and good biocompatibility [22].

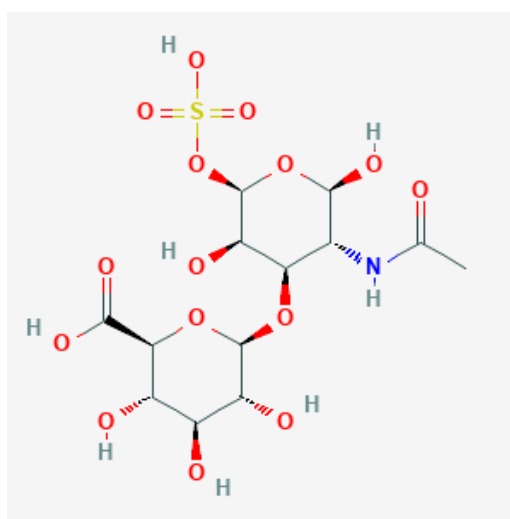


Figure 2. Chemical structure of one unit in chondroitin sulfate chain. Chondroitin-4-sulfate: R₁ = H, R₂ = SO₃H, R₃ = H. Chondroitin-6-sulfate: R₁ = SO₃H, R₂, R₃ = H.

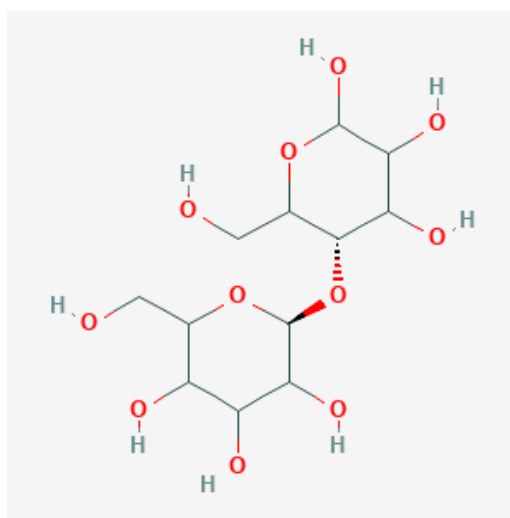


Figure 3. Chemical structure of cellulose which is linear polymer made up of β-D-glucopyranose units covalently linked with (1-4) glycosidic bonds.

Cellulose, as the main component of the plant cell wall, is a glucose polymer. Cellulose is not water soluble, but it has many hydroxyl groups which cause to form strong hydrogen bands [23]. Chemical structure of cellulose is shown in **Figure 3**. Nanocellulose (NC) has a high surface/volume ratio, activity and crystallization ability. Nanocellulose has many advantageous physical, chemical, and biological characteristics. It has good stability against proteolytic enzymes, acids, and temperatures, and high biodegradability [24]. Nanocellulose-based materials in general have high physical, chemical, electrical, thermal, and optical properties. Moreover they have chemical inertness, mechanical strength, barrier properties, tailor able morphological features. Their biocompatibility with no toxicity or low toxicity and with low immunogenicity and their antimicrobial effects are amazing. In addition they are available, renewable and relatively low-cost materials [25]. Among their properties, nanocellulose-based materials have received much attention for antibacterial application because of their remarkable physical properties, special surface chemistry, and excellent biological properties [26].

Nanomaterials with inherent antimicrobial activity or nanomaterials that can improve the efficacy and safety of antimicrobial drugs are called nanoantimicrobials (NAMs). A set of inorganic, organic, and hybrid materials can be considered in the NAM family [27]. Among all the NAMs, hydrogel is a 3-dimensional network of cross-linked polymer that can swell dramatically in the presence of an aqueous medium such as body fluids, while maintaining its structure and controlling drug release [28 – 30]. Antimicrobial hydrogels can be coated on central venous catheters, urinary catheters [32], joint and dental implants, contact lenses [32, 33], and local injection for drug release and wound healing [34]. Moreover, some kinds of hydrogels also have inherent antimicrobial characteristics [35, 36]. These properties have gained considerable attention in the medical and pharmaceutical fields especially for antimicrobial application.

2. Materials and methods

2.1. Materials

The materials used were nano cellulose powder (Nanosadra), chondroitin sulfate sodium salt (Sigma-Aldrich), Aloe vera (Generic), Glutaraldehyde 25 % (Acros) as a cross-linker agent, distilled water was used throughout this study.

2.2. Preparation of Aloe vera / chondroitin sulfate / nanocellulose hydrogel

Hydrogel sample was prepared using mechanical stirrer through cross-linking. 4 g Aloe vera was initially dissolved in distilled water. 3 g nanocellulose powder was added to the solution and stirred until homogenous mixture appeared. Then 0.2 g chondroitin sulfate was added to the Aloe vera / nanocellulose mixture, under vigorous and continuous stirring. Subsequently, suitable amount of glutar aldehyde 25 % was carefully added to the mixture of hydrogel with continuous stirring as a cross-linker agent until a homogenous mixture obtained.

Obtained hydrogel was undergone to freeze drying for 24 h by means of a freeze dryer VaCO5 by Zirbus (German) company.

2.3. Characterization

2.3.1. FT-IR spectroscopy

The Aloe vera, NC, CS and obtained hydrogel samples were analyzed by FT-IR spectroscopy, using the KBr pellet technique. The spectra were scanned on a Jasco (Japan) device, over the $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ range at a resolution of 4 cm^{-1} .

2.3.2. Scanning electron microscopy (SEM)

After metallization with gold, the surface morphology of prepared hydrogel was investigated using a scanning electron microscope (FESEM, Quanta 450 FEG – FEI, USA). Magnification is given on pictures.

2.3.3. Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermogravimetric analysis was performed using Labsys Evo TGA by Setaram. The profile of sample was recorded from 25 to 750°C , under argon atmosphere. The thermal stability of the hydrogel matrix was studied using the thermogravimetric data.

2.3.4. Swelling studies

Equilibrium degree of swelling (EDS) was determined gravimetrically. The hydrogel samples dried to constant weight were immersed in the water at room temperature, for $\sim 24 \text{ h}$. The excess water was removed with a filter paper and the samples were weighed. The EDS % was calculated using the equation: $\text{EDS \%} = (W_e - W_d) \times 100 \% / W_d$, where, W_e is the weight of the swollen hydrogel at equilibrium and W_d is the initial weight of the dried hydrogel.

2.3.5. Antibacterial activity

The antibacterial assays were done against gram-negative *Escherichia coli* (*E. coli*) and gram-positive *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) bacteria by disk diffusion. The agar medium was used to cultivate bacteria.

3. Results and discussion

3.1. FT-IR spectroscopy

Figures 4a–d show the FT-IR spectra of the NC, AV, CS and NC / AV / CS nanocomposite hydrogel, respectively. In **Figure 4a**, the broad band at $3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ corresponds to the characteristic $-\text{OH}$ stretching from vibrations in the intra- and intermolecular hydrogen-bonded hydroxyl groups in cellulose I. The band at 2901 cm^{-1} associated with aliphatic saturated CH -stretching in the glucose units. Other peaks detected contain the adsorption band at 1640 cm^{-1} which is related to water absorbed onto cellulose. The peak at 1430 cm^{-1} associated with CH_2 scissoring motion and symmetrical bending in cellulose I. There are found the peak at 1164 cm^{-1} corresponding to the asymmetrical bridge $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ stretching from the glycosidic bond, the band at 1112 cm^{-1} representing stretching of the glucopyranose unit, and the peak at 898 cm^{-1} typical of the β -glycosidic linkage in cellulose I [23]. FT-IR spectra of the AV (**Figure 4b**) shows several functional groups that represents three centered main peaks at 572, 1635, and 3454 cm^{-1} and five weak peaks at 1041, 1251, 1402, 2065, and 2351 cm^{-1} . The widest observed peak at wave numbers of $2900 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ was attributed to the stretching vibration of $\text{O}-\text{H}$. Furthermore, a minor centered peak at 1402 cm^{-1} could be related to the existence of carboxylic components. The centered peak at 1635 cm^{-1} was attributed to the amide I group [24].

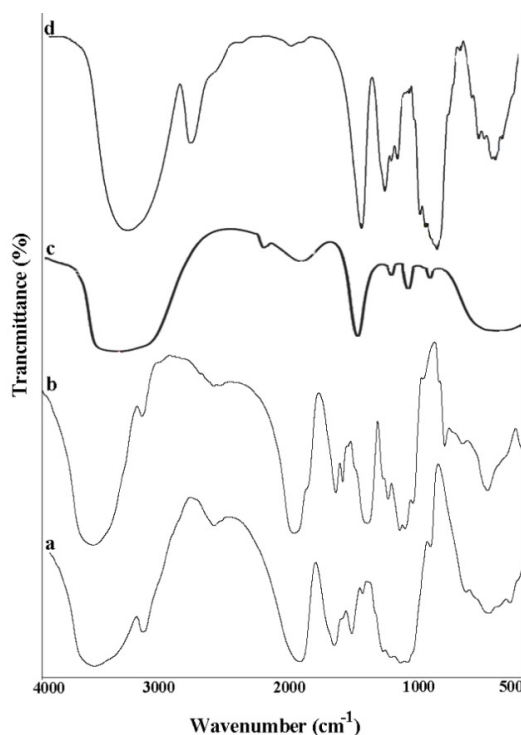


Figure 4. FT-IR spectra of: (a) CNC, (b) AV, (c) CS, and (d) CNC / AV / CS nanocomposite hydrogel.

FT-IR spectra of CS (**Figure 4c**) showed the characteristic peaks of absorption at the wave numbers of 1236, 1420 and 1635 cm^{-1} indicating the presence of sulfate, amine, and carboxyl groups. The characteristic equatorial bending vibrations peaks of C-O-S was observed at 825 and 875 cm^{-1} [25]. In **Figure 4d**, the OH absorption of NC, AV and CS in NC / AV / CS nanocomposite hydrogel can be observed at 3396 cm^{-1} , which becomes wider than that of NC, AV and CS themselves. So the characteristic absorptions of COOH and OH in NC / AV / CS nanocomposite hydrogel suggested the formation of hydrogen bond between NC, AV, and CS. That means the existence of much stronger interaction between NC, AV, and CS in NC / AV / CS nanocomposite hydrogel. The absorption bands at 1635 cm^{-1} could be characteristic of the amide of CS in NC / AV / CS nanocomposite hydrogel. In addition, the band at 1628 cm^{-1} corresponded to the absorption of OH group of NC, which was seen as a sharper peak at 1635 cm^{-1} in NC / AV / CS nanocomposite hydrogel may be due to the overlap of the bands of OH group in NC and amide in CS [26].

3.2. Scanning electron microscopy (SEM)

The morphology of the resulting samples was investigated by scanning electron microscopy. The pure cellulose nanocrystal shows an entangled network of fibrils that can be seen in **Figure 5a**. In **Figure 5b**, it was shown that the layer of Aloe vera gel consists of organic fibers and particles with crushed and irregular shapes. This may be because of the degradation of the materials during the time [27]. The pure CS illustrated a macro porous structure similar to grape clusters (**Figure 5c**). Forming networks is visible in the nanocomposite hydrogel (**Figure 5d**). The lattice walls are rough in the nanocomposite hydrogel. It is due to the interaction between the polymer chains.

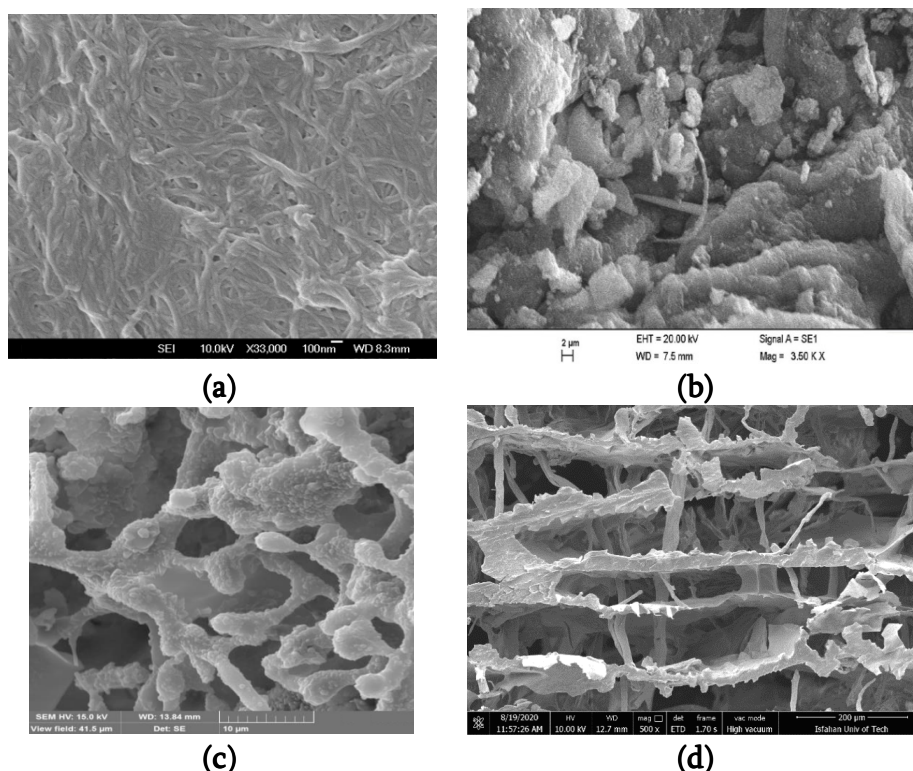


Figure 5. SEM images of: (a) CNC, (b) AV, (c) CS, and (d) nanocomposite hydrogel.

3.3. Thermogravimetric analysis (TGA)

TGA was carried out to evaluate the thermal behavior and compositional fraction of the nanocomposite hydrogel. TGA curves of pure CS and NC / AV / CS nanocomposite hydrogel are represented in **Figure 6**. TGA curve of pure CS particles shows a continuous weight loss of 9.5 % that is attributed to loss of moisture. The initial weight loss which observed around 100 °C can be related to water evaporation. There is a decrease after 195 – 385 °C that is obvious in the figure. The thermal decomposition of the organic component in NC / AV / CS nanocomposite hydrogel performed mostly in the range of 195 – 315 °C. Thermal analysis showed that NC and AV molecules have been interacted with CS that can be affected on rate of decomposing.

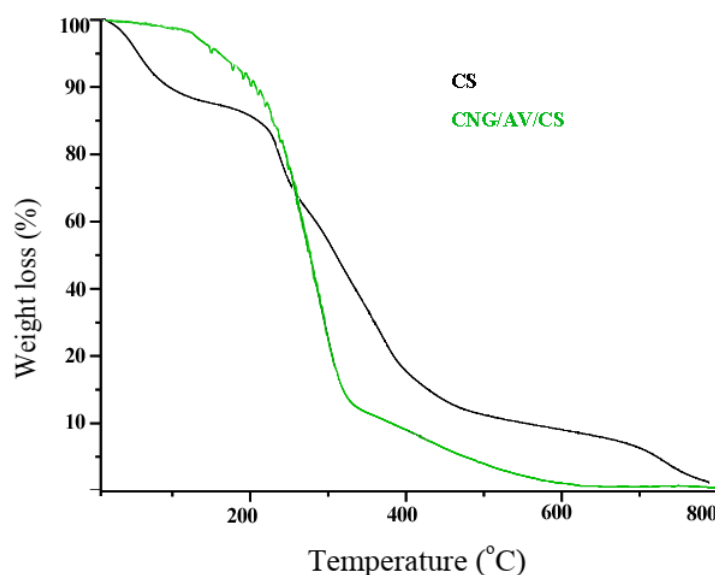


Figure 6. TGA curves of: (a) pure CS and (b) CNC / AV / CS nanocomposite hydrogel.

3.4. Swelling studies

The chemical composition of the hydrogel components has impact on the swelling ratio of the matrices. In the hydrogels system, absorption of solvent from the environment affects the physical-chemical properties and dimensions of the pores of the system. The large quantities of water attract and fast swelling in NC / AV / CS nanocomposite hydrogel can be related to the existence of negatively charged functional groups in chondroitin sulfate structure, such as SO_3^- and COO^- , which cause to swell the gel, producing a high concentration of negative charge in the regions that contain them. The presence of ionization groups on CS chain causes the strong repulsion of negative charges and polar groups so the network chain segments apart and thus more water uptake into the hydrogels, so a higher swelling ratio was observed [28]. Also, Aloe vera can significantly increase water absorption. This behavior can be attributed to the hydrophilic properties of Aloe vera, which may improve the hydrophilicity of the hydrogel and enhance the affinity with water [29]. The EDS % was calculated using the above equation: $\text{EDS \%} = (8.36 - 0.61) \times 100 \% / 0.61 = 1270 \%$.

The freeze-dried hydrogel showed an extensive and fast swelling which can be explained by the morphological analysis (Figures 5a–d). As the hydrogel has interconnected pores, these channel-like structures can attract the water phase in the matrix through capillary action, and result in swelling by fast diffusion of solvent in the matrix. Morphological characterization helps to explain [30] hydrogel properties like hydrophilic nature, swelling behavior, etc.

3.5. Antibacterial activity

The antibacterial activity evaluation performed on the nanocomposite hydrogel to determine the ability of the nanocomposite hydrogel to inhibit bacterial growth. The percentage of bacterial cell death describes the proportion of bacterial cells that can be killed in 24 h compared to positive and negative control. The negative control kills 0 % of bacterial cells while the positive control kills 100 % of bacterial cells for both gram-positive and gram-negative bacteria. The *in vitro* antibacterial properties of hydrogel were assayed against gram-positive *S. aureus* and gram-negative *E. coli* bacteria by disk diffusion technique.

S. aureus, a major bacterium of the Micrococcaceae family, is part of the normal flora of human mucous and skin. It is able to colonize asymptotically nearly a third of the population [31]. In the last two decades, the researchers have introduced *S. aureus* as a major etiological factor of soft tissue and skin infections. *S. aureus* is appeared as the most common etiological factor of hospital-acquired (nosocomial) skin infections and the most common cause of infection in surgical incisions. It makes critical systemic infections in humans [32]. Fast adaptation of *S. aureus* to environmental changes leads to impressive spreading in the environment, infecting other patients in hospitals and the population outside hospitals.

Escherichia coli also known as *E. coli* is a coli form bacterium, rod-shaped, gram-negative, and of the genus *Escherichia* that is generally lives in the lower intestine of warm-blooded organisms (endotherms). Some species can cause some diseases such as diarrhea, fever, vomiting and abdominal pain in humans [33].

Figure 7 exhibits the typical antibacterial test results of hydrogel sample against (a) gram-negative *E. coli* and (b) gram-positive *S. aureus* by the disk diffusion method which

antibacterial activity is measured by the diameter of the inhibition zone under and around the tested samples. In this test, firstly, the tested bacteria were cultivated on the surface of nutrient agar plates, and then the hydrogel sample was placed on the surface. After 24 h in 37 °C incubation, no *S. aureus* and *E. coli* bacteria colonies could grow around hydrogel sample on the agar plate.

The inhibition zone recorded for hydrogel sample against gram-negative (*E. coli*) and gram-positive (*S. aureus*) were 13 and 10 mm respectively. Our results show that the hydrogel is more effective towards the gram-negative bacteria than the gram-positive bacteria strains. This may be because of the differences in the structure of the bacterial cell wall organization. In addition to the fact that gram-positive bacteria have a thicker layer cell than gram-negative bacteria, it acts as a barrier and protects the cell wall from the expansion of active component into the cytoplasm [34].

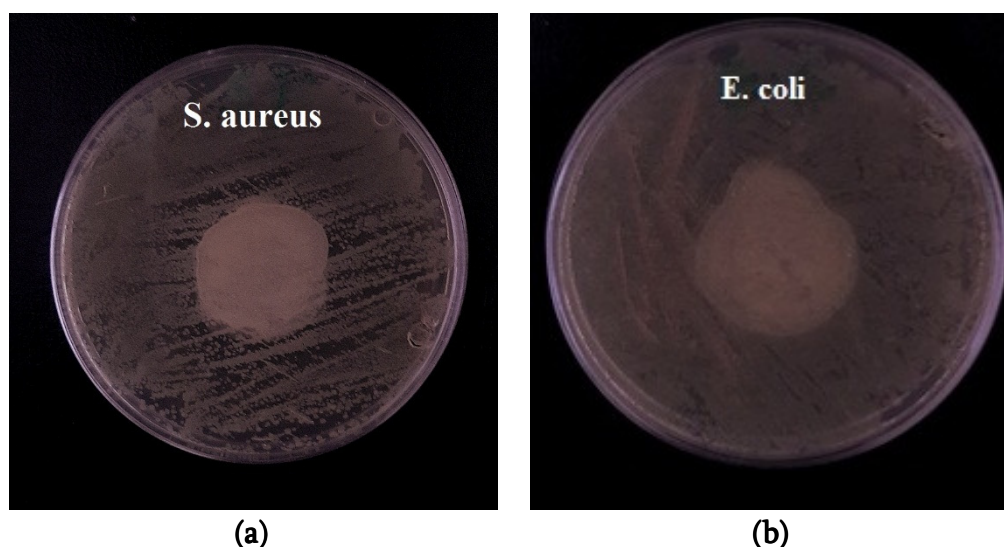


Figure 7. Antibacterial activity of hydrogel sample against (a) gram-positive *S. aureus* and (b) gram-negative *E. coli* by disk diffusion method.

Antimicrobials can inhibit the growth of bacteria at low concentrations and kill bacteria at high concentrations. The minimum inhibitory concentration (MIC) is the lowest concentration of an antimicrobial ingredient that is bacteriostatic or prevents the growth of bacteria. The minimum bactericidal concentration (MBC) is the lowest concentration of an antibacterial agent required to kill bacteria. In our work, inhibition of *E. coli* bacterial growth happened at concentration of 6000 ppm. For *S. aureus*, 100 % inhibition was achieved at 8000 ppm. The MIC value for *S. aureus* was greater than that for *E. coli*, indicating that *S. aureus* is more resistant to hydrogel as an antibacterial factor [35].

Our results showed that the nanocomposite hydrogel has good antibacterial activity against gram-positive and gram-negative microorganisms, using *E. coli* and *S. aureus* as models. This antibacterial activity of hydrogel is attributed the antibacterial activity of each hydrogel components.

Aloe vera has anthraquinone which is an active compound and structural analogue of tetracycline. The anthraquinone acts like tetracycline that prevents synthesis of bacterial protein by obstruction the ribosomal A site (where the aminoacylated RNA enters). Therefore, the bacteria cannot grow in the media including Aloe vera extract [36]. Direct bacterial activity via the motivation of phagocytic leucocytes to destroy bacteria have been ascribed to

polysaccharides of Aloe vera gel. Also, Aloe vera contains pyrocatechol as a hydroxylated phenol, which is known to have toxic effect on microorganisms [37].

Another component of hydrogel sample, chondroitin sulfate (a natural-origin saccharide), is a noteworthy option as antibacterial agent, because the carbohydrate moieties can cause both biocompatibility and hydrophilic features to the material surface [38].

In addition to antibacterial properties of Aloe vera and chondroitin sulfate, the third component of the hydrogel, nanocellulose, have gained much attention for antibacterial application because of their remarkable physical properties, special surface chemistry, and excellent biological characteristics [37, 39].

4. Conclusion

Aloe vera / chondroitin sulfate / nanocellulose hydrogel was successfully synthesized in this study using the physical-chemical method. Characterization using FT-IR, SEM and TGA techniques showed that the nanocomposite hydrogel synthesized successfully. Swelling studies showed that the freeze-dried hydrogel showed a fast and extensive swelling.

In this study, the observed hydrogel MIC values against *E. coli* and *S. aureus* were 6000 and 8000 ppm, respectively. The results showed that the nanocomposite hydrogel has good antibacterial activity against gram-positive and gram-negative bacteria.

Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the financial and equipment supported by Sepahan Damesh New Technologies and Research Center.

References

- [1] L. Yuhui, H. Guoyou, Z. Xiaohui, L. Baoqiang, C. Yongmei, L. Tingli. Magnetic hydrogels and their potential biomedical applications. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, 23, 6, 660-672.
- [2] M. A. Enas. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *J. Adv. Res.*, 2015, 6, 105-121.
- [3] T. Fekete, J. Borsa, E. Takacs, L. Wojnarovits. Synthesis and characterization of superabsorbent hydrogels based on hydroxyethyl cellulose and acrylic acid. *Carbohydr. Polym.*, 2017, 166, 300-308.
- [4] I. M. Saxena, R. M. Brown. Cellulose biosynthesis: Current views and evolving concepts. *Ann. Bot.*, 2005, 96, 9-21.
- [5] S. S. Silva, J. F. Mano, R. L. Reis. Potential applications of natural origin polymer-based systems in soft tissue regeneration. *Crit. Rev. Biotechnol.*, 2010, 30, 3, 200-221.
- [6] J. Liu, S. Willfor, C. Xu. A review of bioactive plant polysaccharides: Biological activities, functionalization, and biomedical applications. *Bioact. Carbohydr. Diet. Fibre.*, 2015, 5, 1, 31-61.
- [7] A. M. Oprea, R. P. Dumitriu, I. E. Raschip, C. Vasile. Environmentally degradable materials based on multicomponent polymeric systems (Eds. C. Vasile, G. E. Zaikov), 2009, Leiden, Brill Academic.

- [8] Y. Ni, D. Turner, K. M. Yates, I. Tizard. Isolation and characterization of structural components of Aloe vera L. leaf pulp. *Int. Immunopharmacol.*, 2004, 4, 14, 1745–1755.
- [9] H. Yao, Y. Chen, S. Li, L. Huang, W. Chen, X. Lin. Promotion proliferation effect of a polysaccharide from Aloe barbadensis Miller on human fibroblasts in vitro. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2009, 45, 2, 152–156.
- [10] R. Rajeswari, M. Umadevi, C. Sharmila Rahale, R. Pushpa, S. Selvavenkadesh, K. P. Sampath Kumar. Aloe vera: The Miracle plant its medicinal and traditional uses in India. *J. Pharmacogn. Phytochem.*, 2012, 1, 4, 118–124.
- [11] M. Tarameshloo, M. Norouzian, S. Zarein–Dolab, M. Dadpay, J. Mohsenifar, R. Gazor. Aloe vera gel and thyroid hormone cream may improve wound healing in Wistar rats. *Anat. Cell. Biol.*, 2012, 45, 3, 170–177.
- [12] P. Chantarawatit, P. Sangvanich, W. Banlunara, K. Soontornvipart, P. Thunyakitpisal. Acemannan sponges stimulate alveolar bone, cementum and periodontal ligament regeneration in a canine class II furcation defect model. *J. Periodontal. Res.*, 2013, 49, 2, 164–178.
- [13] C. O. McAtee, J. J. Barycki, M. A. Simpson. Emerging roles for hyaluronidase in cancer metastasis and therapy. *Adv. Cancer Res.*, 2014, 123, 1–34.
- [14] Q. Han, M. Qiu, Y. Cui, M. Liu. Preparation, microstructure and cytotoxicity research on hydroxyapatite / chitosan-chondroitin sulfate. *Chem. Res. J.*, 2017, 2, 4, 118–124.
- [15] L. Bacakova, J. Pajorova, M. Bacakova, A. Skogberg, P. Kallio, K. Kolarova. Versatile application of nanocellulose: From industry to skin tissue engineering and wound healing. *Nanomater.*, 2019, 9, 2, 164–203.
- [16] F. Cavalieri, M. Tortora, A. Stringaro, M. Colone, L. Baldassarri. Nanomedicines for antimicrobial interventions. *J. Hosp. Infect.*, 2014, 88, 4, 183–190.
- [17] K. R. Yang, Q. Han, B. Chen, Y. Zheng, K. Zhang, Q. Li, J. C. Wang. Antimicrobial hydrogels: Promising materials for medical application. *Int. J. Nanomed.*, 2018, 13, 2217–2263.
- [18] E. M. Hetrick, M. H. Schoenfisch. Reducing implant-related infections: Active release strategies. *Chem. Soc. Rev.*, 2006, 35, 9, 780–789.
- [19] L. D. Shea, T. K. Woodruff, A. Shikanov. Bioengineering the ovarian follicle microenvironment. *Ann. Rev. Biomed. Eng.*, 2014, 16, 29–52.
- [20] C. Ghobril, M. W. Grinstaff. The chemistry and engineering of polymeric hydrogel adhesives for wound closure: A tutorial. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, 7, 1820–1835.
- [21] N. Sahiner, S. Sagbas, M. Sahiner, C. Silan, N. Aktas, M. Turk. Biocompatible and biodegradable poly(tannic acid) hydrogel with antimicrobial and antioxidant properties. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2016, 82, 150–159.
- [22] C. T. Tsao, C. H. Chang, Y. Y. Lin. Antibacterial activity and biocompatibility of a chitosan-gamma-poly(glutamic acid) polyelectrolyte complex hydrogel. *Carbohydr. Res.*, 2010, 345, 12, 1774–1780.
- [23] K. Sahlin, L. Forsgren, T. Moberg, D. Bernin, M. Rigdah, G. Westman. Surface treatment of cellulose nanocrystals (CNC): Effects on dispersion rheology. *Cellulose*, 2018, 25, 331–345.
- [24] B. Fardsadegh, H. Jafarzadeh–Malmiri. Biosynthesis, characterization and antimicrobial activities evaluation of the fabricated selenium nanoparticles using Pelargonium zonale leaf extract. *Green Process Synth.*, 2019, 8, 399–407.

- [25] M. Azadi, Z. Shams Ghahfarokhi, A. Teimouri. Modification of silk fibroin and gelatin-chondroitin sulfate matrix with the addition of nanohydroxyapatite by freeze drying method for tissue engineering application. *J. Pharm. Appl. Chem.*, 2017, 3, 3, 253-258.
- [26] A. Teimouri, M. Azadi. β -chitin / gelatin / nanohydroxyapatite composite scaffold prepared through freeze-drying method for tissue engineering applications. *Polym. Bull.*, 2016, 73, 3513-3529.
- [27] N. A. S. Yuharmon, N. M. Mohamed, F. K. Chong, K. Y. Cheong. Scanning electron microscopy of soxhlet extracted aloe vera gel for electrolyte application. *J. Phys. Conf. Ser.*, 2018, 1123, 1-7.
- [28] A. Oprea, L. Profire, C. E. Lupusoru, C. M. Ghiciuc, D. Ciolacu, C. Vasile. Synthesis and characterization of some cellulose / chondroitin sulphate hydrogels and their evaluation as carriers for drug delivery. *Carbohydr. Polym.*, 2012, 87, 1, 721-729.
- [29] P. Ruben, M. Ausenda, B. Paulo. Alginate / Aloe vera hydrogel films for biomedical applications. *Procedia CIRP*, 2013, 5, 210-215.
- [30] M. H. Ibrahim Mondal. Cellulose-based superabsorbent hydrogels, 2019, Cham, Springer.
- [31] J. A. Bustos-Martinez, A. Hamdan-Partida, M. Gutierrez-Cardenas, X. Mexico. *Staphylococcus aureus*: The reemergence of a pathogen in the community. *Rev. Biomed.*, 2006, 17, 4, 287-305.
- [32] F. F. Gu, Q. Hou, H. H. Yang, Y. Q. Zhu, X. K. Guo, Y. X. Ni. Characterization of *Staphylococcus aureus* isolated from non-native patients with skin and soft tissue infections in Shanghai. *Plos. One.*, 2015, 10, 4, 1-12.
- [33] O. Tenaillon, D. Skurnik, B. Picard, E. Denamur. The population genetics of commensal *Escherichia coli*. *Nat. Rev. Microbiol.*, 2010, 8, 3, 207-217.
- [34] M. M. Abd El-Hady, S. El-Sayed Saeed. Antibacterial properties and pH sensitive swelling of *in situ* formed silver-curcumin nanocomposite based chitosan hydrogel. *Polymers*, 2020, 12, 11, 2451-2464.
- [35] G. Helmiyati Novientri, A. G. Harfiana, E. Budianto. Nanocomposite hydrogel-based biopolymer modified with silver nanoparticles as an antibacterial material for wound treatment. *J. Appl. Pharm. Sci.*, 2019, 9, 11, 1-9.
- [36] F. Habeeb, E. Shakir, F. Bradbury, P. Cameron, M. R. Taravati, A. J. Drummond. Screening methods used to determine the anti-microbial properties of Aloe vera inner gel. *Methods*, 2007, 42, 315-320.
- [37] S. Kametani, A. K. Yuasa, H. Kikuzaki, D. O. Kennedy, M. Honzawa, M. Yuasa. Chemical constituents of cape Aloe and their synergistic growth-inhibiting effect on ehrlich ascites tumor cells. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 2007, 71, 5, 1220-1229.
- [38] L. Russo, A. Gloria, T. Russo, U. Damora, F. Taraballi, R. D. Santis. Glucosamine grafting on poly(ϵ -caprolactone): A novel glycated polyester as a substrate for tissue engineering. *RSC Adv.*, 2013, 3, 6286-6289.
- [39] K. Liu, H. Liang, J. Nasrallah, L. Chen, L. Huang, Y. Ni. Preparation of the CNC / Ag / beeswax composites for enhancing antibacterial and water resistance properties of paper. *Carbohydr. Polym.*, 2016, 142, 183-188.

**^{137}Cs რადიონუკლიდის მიგრაცია საქართველოს კურორტების
ნიადაგში ჩერნობილის ავარიიდან 31 წლის შემდეგ**

ნ. კუჭავა¹, პ. იმნაძე¹, ი. ნიკოლაიშვილი², ლ. ჩხარტიშვილი³

¹ ი. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
ე. ანდრონიკაშვილის სახ. ფიზიკის ინსტიტუტი
თბილისი, საქართველო
nana.kuchava@aip.tsu.ge
platon.imnadze@gmail.com

² საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
აგრარული მეცნიერებების და ბიოსისტემების ინჟინერინგის ფაკულტეტი
თბილისი, საქართველო
nikolaishvili95@gmail.com

³ საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
საინჟინრო ფიზიკის დეპარტამენტი
თბილისი, საქართველო
levanchkhartishvili@gtu.ge

მიღებულია 2021 წლის 2 მარტს

ანოტაცია

შესწავლილია ^{137}Cs რადიონუკლიდის ვერტიკალური მიგრაცია შავი ზღვის დონიდან სხვადასხვა სიმაღლეზე მდებარე საქართველოს ორი კურორტის – ურეკისა და ბახმაროს – ნიადაგში ჩერნობილის ავარიიდან 31 წლის მერე. ნიმუშები შეგროვდა 2017 წელს ანუ ამ რადიონუკლიდის ნახევარდაშლის პერიოდის გასვლის შემდეგ. დიდი ინტერესი ^{137}Cs -ის მიგრაციის პრობლემისადმი განპირობებულია მისი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებებით. ნიადაგის ნიმუშები აღებულ იქნა ერთსა და იგივე დღეს (15 ივლისს) 0 (ზედაპირი), 10, 20, 30 და 40 სმ-ის სიღრმეზე. განხილული ორი განსხვავებული ტიპის ნიადაგისათვის ნათლად გამოიკვეთა ^{137}Cs რადიონუკლიდის ვერტიკალური მიგრაციის განსხვავებული ხასიათი.

შესავალი

ცნობილია, რომ ხელოვნური რადიონუკლიდები წარმოშობილია ბირთვული ენერგეტიკის ობიექტების ავარიებით და ბირთვული იარაღის აფეთქებით, რაც წარმოადგენს ადამიანთა დასახივების ერთერთ მნიშვნელოვან წყაროს. ხელოვნური რადიონუკლიდები იწვევს ბიოსფეროს გლობალურ დაბინძურებას, რაც, თავის მხრივ, მოსახლეობის შინაგანი და გარეგანი დასახივების დამატებით წყაროებს წარმოქმნის.

ამ თვალსაზრისით, მნიშვნელოვანია შემდეგი რადიონუკლიდები: ^{131}I , ^{90}Sr , ^{137}Cs და ^{14}C . ნახევარდაშლის პერიოდების სხვადასხვაობის გამო მათ მიერ გამოწვეული

დასხივების დოზის ფორმირება ხდება არათანაბრად. ¹³¹I რადიონუკლიდის მიერ გამოწვეული დასხივების დოზის რეალიზაცია რამდენიმე კვირაში ხდება, ⁹⁰Sr-ისა და ¹³⁷Cs-ის ზემოქმედებით გამოწვეული დასხივება კი ათეულობით, ხოლო ¹⁴C – ათასობით წელი გრძელდება.

რადიონუკლიდების ამოფრქვევა ჩერნობილის ავარიის დროს

ატომური ელექტროსადგურების ავარიათა რიცხვს ეკუთვნის ჩერნობილის მე-4 ბლოკის აფეთქება 1986 წლის 26 აპრილს, რომლის შედეგები პირველად სკანდინავიის ქვეყნებში, შვედეთსა და ფინეთში, დაფიქსირდა. აღნიშნული ავარიით გამოწვეული ჰაერის, ნიადაგისა და კვების პროდუქტების დაბინძურების სიჩქარე, ძირითადად, დამოკიდებული იყო მეტეოროლოგიურ პირობებზე და კონკრეტული ქვეყნის რელიეფის, ფლორისა და ფაუნის თავისებურებებზე.

ატმოსფეროში ამოფრქვეულმა რადიოაქტივობამ დიდ სიმაღლეს მიაღწია, ტროპოსფერული გადატანის შედეგად დიდ მანძილზე გავრცელდა და გამოიწვია ევროპის, ამერიკის, აზიისა და აფრიკის სახელმწიფოთა მთელი რიგის ტერიტორიების მნიშვნელოვანი დაბინძურება. ქალაქ პარიზში ჩერნობილის რადიოაქტიური ღრუბელი პირველად შემჩნეულ იქნა 1986 წლის 29 აპრილს. აღინუსხა ¹³¹I და ⁹⁹Mo რადიონუკლიდები, რომელთა კონცენტრაციაც მაქსიმალური იყო 1 – 2 მაისს.

კვლევით დადგინდა [1], რომ დედამიწაზე მაშინ დალექილი ¹³⁷Cs-ის რადიოაქტივობა შეიძლება შეუდარდეს 1963 წლის ბირთვულ აფეთქებათა შედეგად გამოწვეულ დაბინძურებას. რადიოაქტივობის მაღალი დონე აღინიშნა იაპონიაში – ინციდენტის ადგილიდან 2000 კმ-ის დაშორებით. კუნძულ ჰონსიუზე 5 – 10 მაისს შეგროვებულ ჰაერის ფილტრის ნიმუშების მაღალ რადიოაქტიურობაში დიდი წვლილი ეკუთვნოდა ¹³¹I ხანმოკლე რადიონუკლიდს [2]. 1986 წლის 29 აპრილიდან 5 მაისამდე პერიოდში სამხრეთ-აღმოსავლეთ ავსტრიის ნიადაგის ნიმუშებში ქიმიური ელემენტების – ²³⁹Pu-ის, ⁹⁰Sr-ისა და ¹³⁷Cs-ის შესამჩნევი კონცენტრაციები აღმოჩნდა [3]. აღმოსავლეთ პოლონეთში კი რადიონუკლიდების აქტივობა კომპლექსურად იქნა შესწავლილი: ჰაერში, ნიადაგსა და ბალახში [4]. სლოვენიის ნიადაგის ნიმუშებში შეისწავლეს ⁹⁰Sr-ის, ¹³⁴Cs-ისა და ¹³⁷Cs-ის კონცენტრაციები ჩერნობილის ავარიის საწყის პერიოდში და ორი წლის შემდეგ [5].

რადიონუკლიდების მიგრაციის შესახებ

შრომაში [6] აღნიშნული იყო, რომ რადიონუკლიდები, სხვადასხვა გზით ხვდებიან რა დედამიწის ზედაპირზე, პირველ რიგში აბინძურებენ ნიადაგს, მის მცენარეულ საფარს, წყალსაცავებს და ასე აღწევენ ადამიანის თითქმის ყველა სასიცოცხლო პროცესში. ამიტომ სწორედ ნიადაგი წარმოადგენს რადიონუკლიდების არსებობის შესწავლისათვის უაღრესად საინტერესო ობიექტს.

ადრე მკვლევრები ფიქრობდნენ, რომ ნიადაგზე დაფენილი რადიონუკლიდები ზედაპირზევე რჩება. მაგრამ აღმოჩნდა, რომ ეს ასე არ არის. მათი გარკვეული რაოდენობა მართლაც რჩება ზედაპირზე, მაგრამ მნიშვნელოვანი ნაწილი მიგრირდება ნიადაგის სიღრმეში. და არ არის აუცილებელი, რომ ეს დაფენისთანავე მოხდეს. ნიადაგის სიღრმეში შეღწეული რადიონუკლიდების რაოდენობა სიღრმის ზრდის

მიხედვით ექსპონენციალურად მცირდება. ამ ფაქტს ხსნიან იმით, რომ ნიადაგის მიერ რადიონუკლიდები წვიმის წყალთან ერთად შეიწოვება [7].

უნდა აღვნიშნოთ, რომ სამეცნიერო-ტექნიკური ლიტერატურის მონაცემები განსხვავებულ ნიადაგებში რადიონუკლიდების – რკინის Fe, კობალტის Co, იტრიუმის Y, ცერიუმის Ce, სტრონციუმისა Sr და ცეზიუმის Cs – შემცველობათა შესახებ ხშირად ერთმანეთს ეწინააღმდეგება [8]. ერთიდაიგივე ნიადაგისათვის კი რადიონუკლიდების შთანთქმა წარმოდგენილია ასეთი რიგით: $^{106}\text{Ru} < ^{90}\text{Sr} < ^{144}\text{Ce} < ^{137}\text{Cs}$.

ამჟამად რადიონუკლიდებით ნიადაგის დაბინძურების საკითხისადმი ბევრი გამოკვლევაა მიძღვნილი – იხ., მაგალითად, [6–10]. ისინი ძირითად მნიშვნელობას ანიჭებენ ნახევარდაშლის დიდი პერიოდის მქონე ნუკლიდებს, როგორიცაა ^{90}Sr (28.6 წელი) და ^{137}Cs (30.0 წელი). ამასთან აღნიშნულია, რომ ^{137}Cs -ის შეღწევა ნიადაგში ხდება უფრო ნელა, ვიდრე – ^{90}Sr -ისა.

განვიხილავთ რა ნიადაგების მიერ რადიონუკლიდების შთანთქმის სხვადასხვა მექანიზმს, აუცილებელია ხაზი გავუსვათ იმ გარემოებას, რომ ნიადაგი წარმოადგენს რთულ ჰეტეროგენულ სისტემას, რომელშიც ერთდროულად მიმდინარეობს მთელი რიგი ფიზიკური, ქიმიური და ბიოლოგიური პროცესებისა და ამიტომ მის მიერ რადიონუკლიდების შთანთქმა შეიძლება მოხდეს ერთდროულად რამდენიმე მექანიზმის მეშვეობით. არც იმის შესაძლებლობაა გამორიცხული, რომ მათი შთანთქმა თავდაპირველად მოხდეს ერთი მექანიზმით, ხოლო შემდეგ სხვა მექანიზმებით გაგრძელდეს. ასეთი პროცესები განსაზღვრავს რადიონუკლიდების ძვრადობასა და მიგრაციულ თვისებებს [6].

ყურადღების ღირსია ის გარემოებაც, რომ სადაც ბევრი ნალექი მოვიდა, იმ ადგილებში ნიადაგში ცეზიუმის შეღწევა ნათლად არის გამოხატული.

ჩერნობილის ავარიის ზოგიერთი შედეგი საქართველოსათვის

ხაზი უნდა გაესვას, რომ საქართველო ერთერთი პირველთაგანია ჩერნობილის ავარიით დაზარალებულ ქვეყნებს შორის. რადიოაქტიური დაბინძურების მიხედვით, ის მეოთხე ადგილზეა ყოფილი საბჭოთა კავშირის რესპუბლიკების – უკრაინის, ბელორუსისა და რუსეთის ფედერაციის (იგულისხმება ჩერნობილის მიმდებარე რაიონები) შემდეგ. საქართველოს აღმოსავლეთ ნაწილში, კერძოდ, დედაქალაქში – თბილისში მომატებული რადიაციული ფონი პირველად 1986 წლის 2 – 3 მაისს მოსული წვიმის წყლის მაღალი რადიოაქტივობის მიხედვით აღინიშნა [11].

გამოქვეყნებული მასალებიდან ჩანს, რომ ავარიის შედეგად უფრო მეტად დაბინძურდა დასავლეთ საქართველო, განსაკუთრებით კი – შავი ზღვისპირეთი, რასაც ხელი შეუწყო წვიმიანმა და ქარიანმა ამინდმა. ამიტომ რადიოაქტიური დაბინძურების დონე დასავლეთ საქართველოში იყო გაცილებით მაღალი, აღმოსავლეთ საქართველოს რაიონების დაბინძურებასთან შედარებით [11 – 14].

შრომაში [15] წარმოდგენილია ჩერნობილის ავარიის შედეგები კავკასიის შავი ზღვის სანაპიროზე 1987–1988 წლებში, რომელთა მოპოვებაშიც მონაწილეობდა საქართველოს ბევრი ტექნიკური მიმართულების დაწესებულება და კვლევითი ინსტიტუტი. აღნიშნულ შრომაში წარმოდგენილია ^{40}K , ^{144}Ce , ^{134}Cs და ^{137}Cs რადიონუკლიდებით დასავლეთ საქართველოს ბევრი დასახლებული პუნქტის დაბინძურება. ნიადაგის ნიმუშები აღებულ იქნა 4 – 5 სმ-ის სიღრმეზე. გამოთქმულია ვარაუდი, რომ საჭირო იყო დაბინძურების შემოწმება 8 – 10 სმ სიღრმეზე მაინც.

¹³⁷Cs რადიონუკლიდის თავისებურებანი

ხელოვნურ რადიონუკლიდებს შორის ¹³⁷Cs-ის პრობლემისადმი დიდი ინტერესი განპირობებულია ამ ქიმიური ელემენტისა და მისი ნაერთების სპეციფიკური ფიზიკურ-ქიმიური თვისებებით. რადიაციული უსაფრთხოების თვალსაზრისით, ის წარმოადგენს პოტენციურად მეტად მნიშვნელოვან რადიონუკლიდს. ამიტომაც დაისვა ¹³⁷Cs-ის ნიადაგში მიგრაციის შესწავლის ამოცანა.

შრომაში [6] აღნიშნულია, რომ ნიადაგების მიერ ¹³⁷Cs რადიონუკლიდის შთანთქმა დამოკიდებულია მათი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების განსხვავებულობაზე. ფიქრობენ, რომ, თუ ნიადაგში ჭარბი რაოდენობით არის კალიუმი და კალციუმი, მაშინ იქ ¹³⁷Cs რადიონუკლიდის შთანთქმაც მეტი იქნება. შთანთქმის პროცესზე დიდ ზეგავლენას ახდენს გარემოს ტემპერატურა და pH, ნალექების რაოდენობა და კიდევ ბევრი სხვა ფაქტორი.

ცოტა რამ არის ცნობილი იმ სიჩქარის შესახებ, რომლითაც ხდება ქიმიური ელემენტების მიგრაცია ნიადაგში, როცა იცვლება ნიადაგის pH და ტენიანობა. ¹³⁷Cs რადიონუკლიდისაგან განსხვავებით, ცეზიუმის სტაბილური ნუკლიდი ¹³³Cs თანაბრად ვრცელდება ნიადაგის მთელ სიღრმეზე [9]. ⁹⁰Sr და ¹³⁷Cs რადიონუკლიდების მაღალი შთანთქმისუნარიანობა ნიადაგის მიერ განპირობებულია არამარტო მისი მინერალური შემადგენლობით, არამედ – ამ ქიმიურ ელემენტთა თვისებებითაც.

საქართველოში, კერძოდ, ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ელექტრონული ანდრონიკაშვილის სახელობის ფიზიკის ინსტიტუტში (თსუ-აფი) სისტემატურად ტარდებოდა და ტარდება გარემოს ფონის, წყლის, ნიადაგის, მცენარეული საფარისა და სხვადასხვა საკვები პროდუქტის გამა-სპექტრომეტრული კონტროლი [11 – 15]. შესწავლილია და წარმოდგენილია ¹³⁷Cs-ის შემცველობა საქართველოს ზოგი ქალაქის ნიადაგის ზედაპირულ ფენაში ჩერნობილის ავარიის საწყის პერიოდში: ბათუმში (1986 წლის 30 ივნისი), სოხუმში (1986 წლის 30 ივნისი), ქუთაისში (1986 წლის 9 ივლისი) და თბილისში (1986 წლის 11 ივლისი), რომელმაც შეადგინა 124, 136, 29 და 2 ბკ/კგ, შესაბამისად.

პერიოდულად გრძელდება რადიაციული ფონის ანალიზი, რასაც მოწმობს შრომაში [16] წარმოდგენილი მონაცემები. აქ შესწავლილია გამა-რადიაციული ფონის შემადგენლობა თსუ-აფი-ის პირველ სართულზე ერთერთ ლაბორატორიაში 2009 წელს ანუ ჩერნობილის ავარიიდან 23 წლის შემდეგ. როგორც ამ შრომაშია აღნიშნული, განსაკუთრებით საყურადღებოა დღევრდელი ხელოვნური რადიონუკლიდის ¹³⁷Cs-ის შემცველობის დადგენა და მისი შედარება წინა საუკუნის 70 – 80-იანი წლების მონაცემებთან.

¹³⁷Cs რადიონუკლიდის შემცველობა საქართველოს ნიადაგებში

ახლა წინამდებარე გამოკვლევის ძირითადი საკითხი განვიხილოთ. ამ მიზნით შევნიშნოთ, რომ ინტერესმოკლებული არ უნდა იყოს ჩატარებული ექსპერიმენტის ტექნიკური მხარის აღწერა ასეთი კუთხით და, აგრეთვე, ¹³⁷Cs-ის ბირთვული მახასიათებლების წარმოდგენა.

ნიადაგის ნიმუშები ორივე ადგილას – შავი ზღვის დონიდან დაახლოებით 15 მ სიმაღლეზე კურორტ ურეკში და 2050 მ სიმაღლეზე კურორტ ბახმაროს მიდამოებში –

აღებულ იქნა ერთსა და იგივე დღეს (2017 წლის 15 ივლისი) ნიადაგის შემდეგ სიღრმეებზე (ზედაპირი მიჩნეულია ნულოვან სიღრმედ): 0, 10, 20, 30 და 40 სმ. იდგა მშრალი ამინდი. ნიმუშების გაშრობა დაიწყო თბილისში 2017 წლის 17 ივლისს და დამთავრდა 29 ივლისს 37 – 39°C ტემპერატურის პირობებში. ნიმუშები გაიცრა წვრილ საცერში და მოთავსდა უაღრესად თხელი მასალისაგან დამზადებულ გამჭვირვალე კონტეინერში მათი გამა-სპექტრომეტრული გამოკვლევისათვის.

გაზომვები ჩატარდა მაღალი სისუფთავის გერმანიუმის კრისტალის მქონე ნახევარგამტარული დეტექტორის Closed-Coaxial Ge გამოყენებით (HP Germanium Detector, Model GC 3018, Serial # 07079313), რომლის აქტიური ზონის მოცულობაა 138 სმ³, ფარდობითი ეფექტურობა შეადგენს 30%-ს, პიკი / კომპტონის წილი არის 58, ხოლო 1332 კეე ენერგიის მიხედვით გარჩევისუნარიანობა – 1.8 კეე. გარემოს ფონური გამა-გამოსხივების მაქსიმალურად შემცირების მიზნით, დეტექტორი მოთავსებული იყო ტყვიის დამცავ გარსში. დეტექტორი გრილდებოდა Electrically Refrigerated Cryostat CryoPulse 5 ელექტრონული სისტემის გამოყენებით.

აგრეთვე გამოყენებული იყო მრავალარხიანი (16384 არხი) ანალიზატორი Portable Spectroscopy Workstation – InSpector 2000 (Model 1300). ასე მოპოვებულ მონაცემები დამუშავდა შემდეგი პროგრამებით:

- მონაცემების დამუშავების პროგრამული უზრუნველყოფა Spectroscopy Software Genie-2000; და
- გაზომვების შედეგების მიღების პროგრამული უზრუნველყოფა Measurement Solutions ISOCS / LABSOCS (Model S 573/S574).

ამ გამოზომი აპარატურისა და პროგრამული უზრუნველყოფის მწარმოებელ ფირმას CANBERRA წარმოადგენს.

რაც შეეხება ¹³⁷Cs რადიონუკლიდის ბირთვულ მახასიათებლებს, ისინი ასეთია: ნახევარდაშლის პერიოდი – 30 წელი და გამა-გამოსხივების ენერგია – 661.6 კეე. როგორც აღნიშნული იყო, ჩვენი გამოკვლევა ჩატარდა ჩერნობილის ავარიიდან 31 წლის შემდეგ. მიღებული შედეგები ნაჩვენებია ცხრილში 1.

ცხრილი 1. კურორტების – ურეკისა და ბახმაროს ნიადაგში ¹³⁷Cs რადიონუკლიდის შემცველობა მისი ვერტიკალური მიგრაციისას.

ნიმუშის ნომერი	ნიადაგის სიღრმე, სმ	ნიადაგში ¹³⁷ Cs-ის შემცველობა, ბკ/კგ	
		ბახმარო	ურეკი
1	0	24.88	12.52
2	10	13.57	24.42
3	20	1.72	12.22
4	30	–	5.7
5	40	–	4.0

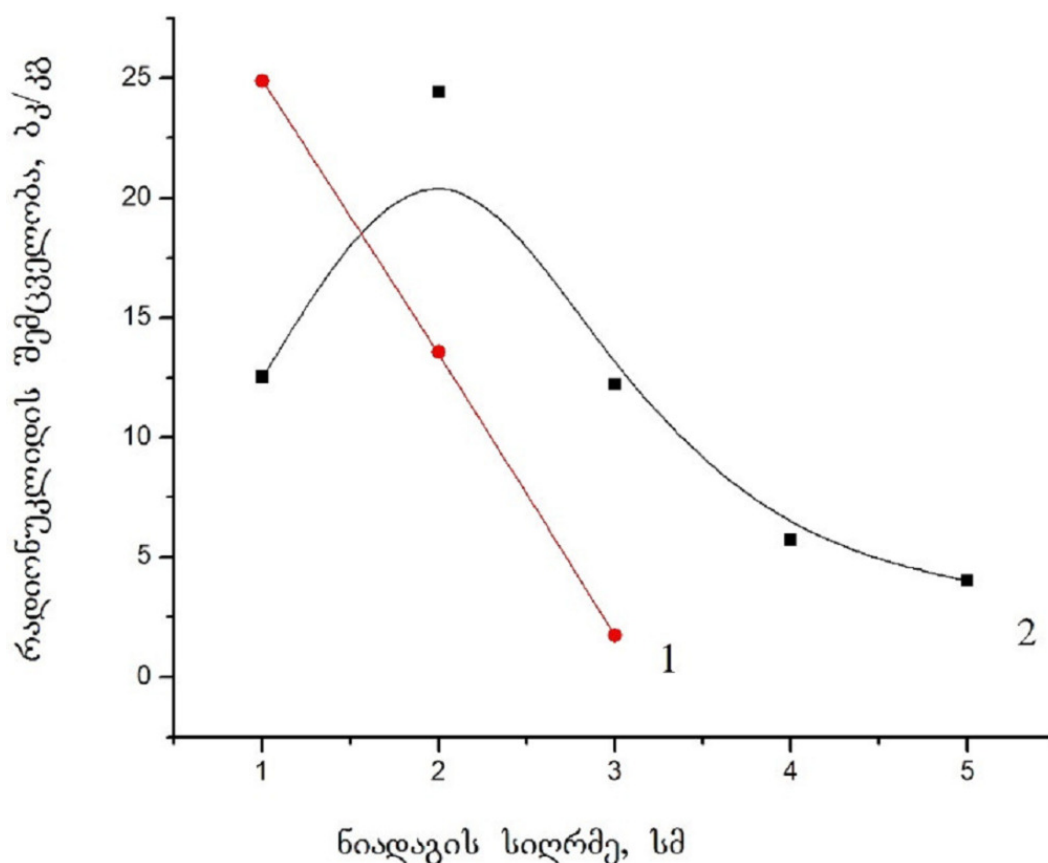
წარმოდგენილი ცხრილის ანალიზიდან ჩანს, რომ კურორტ ურეკის ნიადაგის ზედაპირულ ფენაში (აღნიშნულია 0-ით) სწორედ მიგრაციის გამო არის ¹³⁷Cs რადიონუკლიდის უფრო მცირე რაოდენობა, ვიდრე – 10 სმ სიღრმეზე, ხოლო 20 სმ-ის სიღრმეზე და ზედაპირზე მისი კონცენტრაციები თითქმის თანაბარია. რაც შეეხება 30

და 40 სმ სიღრმეებს, აქ აღნიშნული რადიონუკლიდის შეღწევა არის 2 – 3-ჯერ უფრო მცირე, ნიადაგის ზედაპირთან შედარებით.

შავი ზღვის დონიდან 2050 მ-ის სიმაღლეზე კურორტ ბახმაროს ნიადაგის ზედაპირზე დაფენილი საკვლევი რადიონუკლიდის რაოდენობა თითქმის 2-ჯერ მეტია კურორტ ურეკის ნიადაგის ზედაპირზე არსებულ რაოდენობაზე. მისი რაოდენობა ბახმაროს ნიადაგის 10 სმ სიღრმეზე თითქმის 2-ჯერ ნაკლებია, ზედაპირზე არსებულ რადიონუკლიდის რაოდენობასთან შედარებით, ხოლო 20 სმ-ს სიღრმეზე – 14-ჯერ ნაკლები. ბახმაროს ნიადაგის 30 სმ სიღრმეზე ამ რადიონუკლიდის შემცველობა დეტექტირების ზღვარს ქვემოთაა.

უნდა აღინიშნოს, რომ განხილული კურორტების ნიადაგების შეფერილობა და სიმკვრივე არსებითად განსხვავდება ერთმანეთისაგან: თუ ბახმაროს ნიადაგი არის მოყავისფრო და საკმაოდ მკვრივი, ურეკის ნიადაგი არის შავი ფერის და სილიანი.

თვალსაჩინოებისათვის იგივე რიცხვითი მონაცემები გამოსახულია **სურათზე 1**, რომელიც აგებულია სპეციალური პროგრამით Origin 6.0.



სურათი 1. საქართველოს ორი კურორტის ნიადაგში ¹³⁷Cs რადიონუკლიდის შემცველობა (ბკ/კგ) ვერტიკალური მიგრაციისას: 1 – ბახმარო (●) და 2 – ურეკი (■).

სურათზე 1 მრუდი 1 ნათლად აჩვენებს კურორტ ბახმაროს ნიადაგში ¹³⁷Cs რადიონუკლიდის შემცველობას, ხოლო მრუდი 2 – იგივეს კურორტ ურეკის ნიადაგში. ამ შემთხვევაში რადიონუკლიდის მაქსიმალური რაოდენობა შეესაბამება 10 სმ სიღრმეს, ხოლო მინიმალური – 40 სმ-ს, მაშინ როდესაც კურორტ ბახმაროს ნიადაგში უმცირესი რაოდენობა 20 სმ სიღრმეზე დაფიქსირდა.

დასაკვნიტი შენიშვნები

წინამდებარე შრომა მიზნად არ ისახავს საქართველოს ორი საკურორტო ზონის ნიადაგში ^{137}Cs რადიონუკლიდის ვერტიკალური მიგრაციის დეტალურად შესწავლასა და ამ გზით მიღებული შედეგების ახსნასა და განზოგადებას. აღვნიშნავთ მხოლოდ იმას, რომ აქ განხილული ორი განსხვავებული ტიპის ნიადაგისათვის ნათლად გამოიკვეთა ამ რადიონუკლიდის ვერტიკალური მიგრაციის განსხვავებული ხასიათი, რაც იმის მაჩვენებელია, რომ ^{137}Cs რადიონუკლიდის ვერტიკალური მიგრაციის თავისებურებანი დიდად არის დამოკიდებული ნიადაგის ფიზიკურ-ქიმიურ მახასიათებლებზე.

დამოწმებანი

- [1] A. J. Thomas, J. M. Martin. First assesment of chernobil radioactive plume over Paris. *Nature*, 1986, 321, 6073, 817-819.
- [2] M. Aoyama, K. Hirose, Y. Suzuki, H. Ince, Y. Sugimura. High level radioactive nuclide in Japan in May. *Nature*, 1986, 321, 6073, 819-820.
- [3] K. Batarek, D. K. Teherani. Determination of Pu-239 in soil samples from Austria after the Chernobyl accident. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, 1987, 118, 6, 415-420.
- [4] L. Pienkowski, J. Jastrzebski, J. Tys, T. Batsch, P. Jaracz, W. Kurcewicz, S. Mirowski, G. Szefflinska, Z. Szefflinski, B. Szweryn, Z. Wilhelmi, E. T. Jozefowicz. Isotopic composition of the radioactive fallout in Eastern Poland after the Chernobyl accident. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, 1987, 117, 6, 379-409.
- [5] K. Jurnic, M. Korun. Radioactivity of cattle fodder and milk after the Chernobyl accident. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, 1989, 137, 3, 235-242.
- [6] Ф. Л. Павлоцкая. Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах. 1974, Москва, Атомиздат.
- [7] А. Н. Силантьев, И. Г. Шкуратова, Ц. И. Бобовникова. Атомная энергия, 1989, 66, 3, 194-197.
- [8] В. Куликов, Л. В. Молчанова. Континентальная радиоэкология. 1975, Москва, Наука.
- [9] А. А. Моисеев, П. В. Рамзаев. Цезий-137 в биосфере. Москва, 1975, Атомиздат.
- [10] А. А. Моисеев. Цезий-137, окружающая среда, человек. 1985, Москва, Энергоатомиздат.
- [11] Л. Мосулишвили, Н. Шония, Н. Катамадзе, Э. Гинтури. Некоторые данные радионуклидного мониторинга в Грузии после чернобыльской катастрофы. *Радиацион. иссл.*, 1991, 6, 221-241.
- [12] N. Katamadze, N. Kuchava, L. Mosulishvili, M. Tsitskischvili. Evolution of thyroid gland irradiation doze induced by Chernobil radiation for Tbilisi region population. *Bull. Georgian Natl. Acad. Sci.*, 1998, 157, 2, 213-216.
- [13] Н. Катамадзе, Н. Кучава, Л. Мосулишвили, М. Цицкишвили, Н. Шония, Д. Эристави. Оценка максимальной дозы β, γ облучения населения Тбилиси после аварии на чернобыльской АЭС. *Изв. НАН Грузии (Сер. биол.)*, 1995, 21, 1-6, 189-194.

- [14] N. Katamadze, N. Kuchava, L. Mosulishvili, D. Eristavi, N. Shonia. Doze of external irradiation of the population in Tbilisi region after Chernobil accident. Radiat. Studies, 1994, 7, 263-272.
- [15] К. Ш. Надарейшвили, М. С. Цицкишвили, Г. А. Гачечиладзе, Н. М. Катамадзе, Л. Н. Инцкирвели, С. Р. Киртадзе, Д. Н. Манджгаладзе, Л. М. Мосулишвили, Т. Г. Саная, Р. Е. Хазарадзе, Р. Д. Читанава, Н. Н. Шавдия. Воздействие чернобыльской катастрофы на радиоэкологическую ситуацию в Закавказье. Сообщение 1. Радионуклидное эхо Чернобыля в Грузии. Радиацион. иссл., 1991, 6, 132-151.
- [16] N. Kuchava, P. Imnadze. Spectral Composition of the environment gamma-radiation background. Proc. Georgian Natl. Acad. Sci., 2010, 36, 4, 496-499.

რკინა–ნიკელის შენადნობის დანამატის გავლენა
კომპოზიტური მასალების მიღებასა და თვისებებზე

ლ. რურუა

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
სტრუქტურული კვლევების რესპუბლიკური ცენტრი
თბილისი, საქართველო
rurua.lamara@gtu.ge

მიღებულია 2021 წლის 30 ივნისს

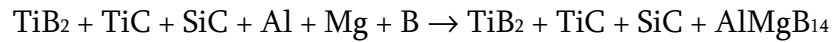
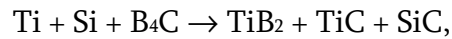
ანოტაცია

კვლევის მიზანია დადგინდეს რკინა–ნიკელის FeNi შენადნობის დანამატის გავლენა Ti–Al–Mg–Si–B–C სისტემის, კერძოდ, TiB₂–TiC–SiC ფუძეზე არალეგირებული და AlMgB₁₄ ნაერთით ლეგირებულ, კომპოზიტურ მასალებზე. ნიმუშები, როგორც ამ კომპოზიტებზე FeNi შენადნობის დამატებით, ისე – მის გარეშე, ნაპერწკალურ–პლაზმური სინთეზის მეთოდით მომზადდა. ერთმანეთს შეუდარდა მათი სტრუქტურა და თვისებები. FeNi შენადნობის დამატებისას კომპოზიტის შეცხოვა უფრო დაბალ ტემპერატურაზე შესაძლებელი, რაც ამცირებს ელექტროენერგიის დანახარჯებს. ამასთან ერთად მცირდება კომპოზიტის ფორიანობაც, ვინაიდან FeNi-ის მარცვლები კომპოზიტური ფუძის მარცვლებს შორის თავსდება და ასე ავსებს არსებულ ფორებს.

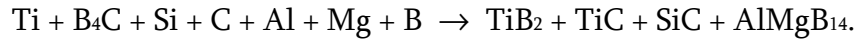
TiB₂–TiC–SiC ტიპის კერამიკული კომპოზიტებისადმი ყურადღება გამოწვეულია იმით, რომ ისინი ხასიათდება ღებობის მაღალი ტემპერატურით, მაღალი სისალით და კოროზიისადმი მაღალი მედეგობით. სიმკვრივისა და სიმტკიცის გაზრდის მიზნით იყენებენ განსხვავებული ნედლეულის სისტემების და, აგრეთვე, ისეთი ლითონების დანამატებს, როგორიცაა Al, Mg, Zr, Fe, Ni და სხვა.

წინამდებარე გამოკვლევის ამოცანას წარმოადგენს Ti–Al–Mg–Si–B–C სისტემის კარბიდული და ბორიდული კომპოზიტური მასალების თვისებებისა და მათზე რკინა–ნიკელის შენადნობის დანამატის გავლენის შესწავლა.

ნაპერწკალურ–პლაზმური სინთეზის (ნპს) მეთოდით მომზადდა TiB₂–TiC–SiC ფუძეზე არალეგირებული და AlMgB₁₄ ნაერთით ლეგირებული კომპოზიტური მასალების ნიმუშები უშუალოდ შემადგენელ ქიმიურ ელემენტებსა და მათ ნაერთებს შორის მიმდინარე ქიმიური რეაქციებით:



და



შედარებისათვის მსგავსად მომზადდა ნიმუშები Fe და Ni ელემენტების დამატებით, რათა დადგენილი ყოფილიყო რკინა–ნიკელის შენადნობის გავლენა კომპოზიტების მიღების პროცესზე და მათ თვისებებზე.

კომპოზიტის სიმკვრივე ρ განისაზღვრა ჰიდროსტატიკური მეთოდით, ხოლო ფორიანობა η დადგინდა მიღებული ნიმუშის სიმკვრივის შედარებით მასალის თეორიულ სიმკვრივესთან ρ_0 . მიკროსისალე HV კი ვიკერსის მეთოდით არის გამოკვლეული. მიღების თავისებურებები, სინთეზის / შეცხოების პროცესების პარამეტრები (ნიმუშის მასა m და დიამეტრი d , შეცხოების დრო t , მოდებული ძაბვა V , გამავალი დენის ძალა I , გამოყენებული სიმძლავრე W , ტემპერატურა T და წნევა p) და მიღებული ნიმუშების თვისებები მოცემულია ცხრილებში 1, 2 და 3.

ცხრილი 1. კომპოზიტური მასალების მიღების თავისებურებები.

#	ნპს #	კომპოზიტი	მიღების რეაქცია
1	782	TiB ₂ –TiC–SiC	Ti+2B+Si+2C→TiB ₂ –TiC–SiC
2	780	TiB ₂ –TiC–SiC–FeNi	TiB ₂ +TiC+SiC+Fe+Ni→TiB ₂ –TiC–SiC–FeNi
3	822	TiB ₂ –TiC–SiC–FeNi	Ti+B ₄ C+Si+C+Fe+Ni→TiB ₂ –TiC–SiC–FeNi
4	733	TiB ₂ –TiC–SiC–AlMgB ₁₄	TiB ₂ +TiC+SiC+Al+Mg+B→TiB ₂ –TiC–SiC–AlMgB ₁₄
5	802	TiB ₂ –TiC–SiC–AlMgB ₁₄	Ti+B ₄ C+Si+C+Al+Mg+B→TiB ₂ –TiC–SiC–AlMgB ₁₄
6	797	TiB ₂ –TiC–AlMgB ₁₄ –FeNi	Ti+B ₄ C+Si+C+Al+Mg+B+Fe+Ni→TiB ₂ +TiC+SiC+AlMgB ₁₄ +FeNi

ცხრილიდან 2 ჩანს, რომ კომპოზიტის შემადგენლობაში რკინა–ნიკელის შენადნობის შეყვანის შემთხვევაში კომპოზიტის შეცხოვა შედარებით დაბალ ტემპერატურაზეა შესაძლებელი.

ამ დანამატის გარეშე, ფუძის მისაღებად საჭირო შეცხოვის ტემპერატურა იყო 1750°C (ნპს-782). რკინა-ნიკელის შენადნობის შეყვანის შემდეგ კი 1200°C (ნპს-822) აღმოჩნდა საკმარისი.

რაც შეეხება TiB₂-TiC-SiC-ALMgB₁₄ კომპოზიტს, მისი შეცხოვისათვის საჭირო ტემპერატურამ, 1760°C (ნპს-802), რკინა-ნიკელის შენადნობის შეყვანის შემდეგ 1400°C-მდე (ნპს-797) დაიწია.

ცხრილი 2. სინთეზის / შეცხოვის პროცესების პარამეტრები.

#	ნპს #	კომპოზიტი	m, გ	d, მმ	t, წთ	V, გ	I, ა	W, კვტ	T, °C	p, მეგაპა
1	782	TiB ₂ -TiC-SiC	2	12	8	11	1305	11	1750	83
2	780	TiB ₂ -TiC-SiC-FeNi	2	12	8	8	1060	9	1450	89
3	822	TiB ₂ -TiC-SiC-FeNi	2	12	12	8.5	1462	12	1200	91
4	733	TiB ₂ -TiC-SiC-ALMgB ₁₄	2	12	15	8.5	1471	12.5	1600	82
5	802	TiB ₂ -TiC-SiC-ALMgB ₁₄	2	12	14	12	1555	12	1760	91
6	797	TiB ₂ -TiC-ALMgB ₁₄ -FeNi	2	12	12.5	8	1186	8	1400	90

კომპოზიტში რკინა-ნიკელის შენადნობის შეყვანამ მიუხედავად იმისა, რომ მისი რაოდენობა 10%-ს არ აღემატებოდა, მისი სიმკვრივის ზრდა გამოიწვია. კერძოდ, ფუძის, ე.ი. რკინა-ნიკელის შენადნობის გარეშე მასალის, სიმკვრივე იყო 4.10 გ/სმ³ (ნპს-782), ამ დანამატით კი მან 4.14 გ/სმ³ შეადგინა.

და პირიქით, სიმკვრივის შემცირება შესაძლებელი გახდა FeNi შენადნობის დანამატის შემცირებით და, აგრეთვე, TiB₂, TiC და SiC ნაერთების გამოყენებით.

ეს ნაერთები შედარებით მსხვილმარცვლოვანი იყო და ამიტომაც არ წარიმართა სასურველი ქიმიური რეაქციები. შეცხოვისას მხოლოდ დიფუზიური პროცესი განვითარდა, რომელმაც უმნიშვნელო რაოდენობის მინარევების შემცველი ტიტანის, ბორის კარბიდისა და სილიციუმის გამოყენებისას შესაძლებელი გახდა



რეაქციის წარმართვა. მინარევებმა ვერ მოახდინეს გავლენა კომპოზიტის სიმკვრივეზე. ასე მიღებული ნიმუშის (ნპს -822) სიმკვრივე 3.81 გ/სმ³-მდე შემცირდა.

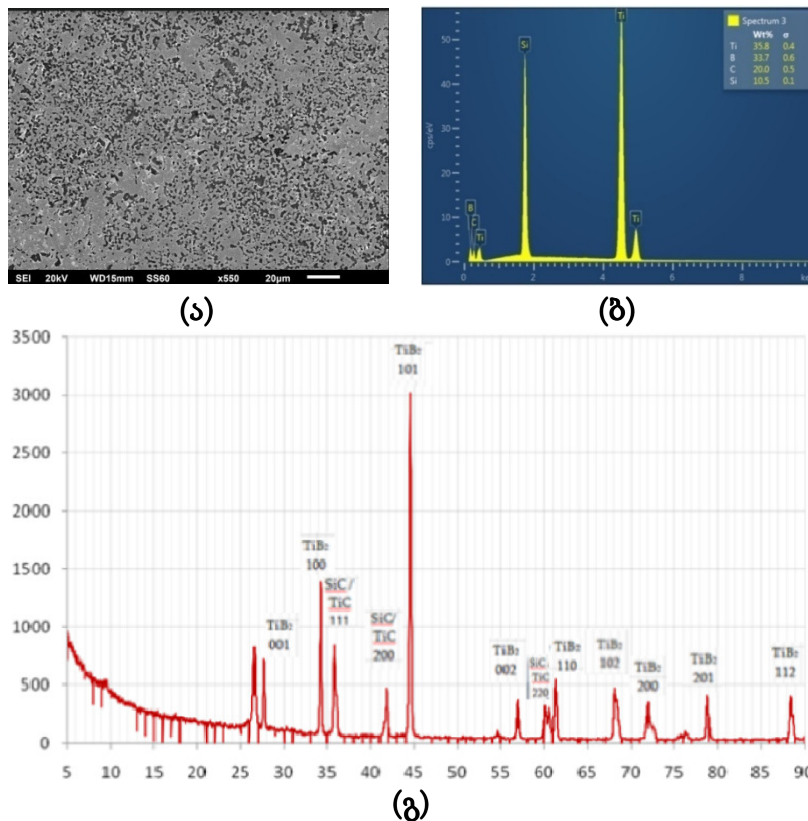
ცხრილი 3. მიღებული ნიმუშების თვისებები.

#	ნპს #	კომპოზიტი	ρ , გ/სმ ³	ρ_0 , გ/სმ ³ (%)	η , %	HV, გიგაპა
1	782	TiB ₂ -TiC-SiC	4.10	4.35 (94.33)	5.67	57.54
2	780	TiB ₂ -TiC-SiC-FeNi	4.14	4.30 (96.17)	3.83	23.32
3	822	TiB ₂ -TiC-SiC-FeNi	3.81	4.30 (88.57)	11.43	22.96
4	733	TiB ₂ -TiC-SiC-ALMgB ₁₄	3.48	3.91 (88.97)	11.03	21.12
5	802	TiB ₂ -TiC-SiC-ALMgB ₁₄	4.06	4.37 (93.00)	7.00	56.50
6	797	TiB ₂ -TiC-ALMgB ₁₄ -FeNi	4.13	4.30 (96.00)	4.00	30.09

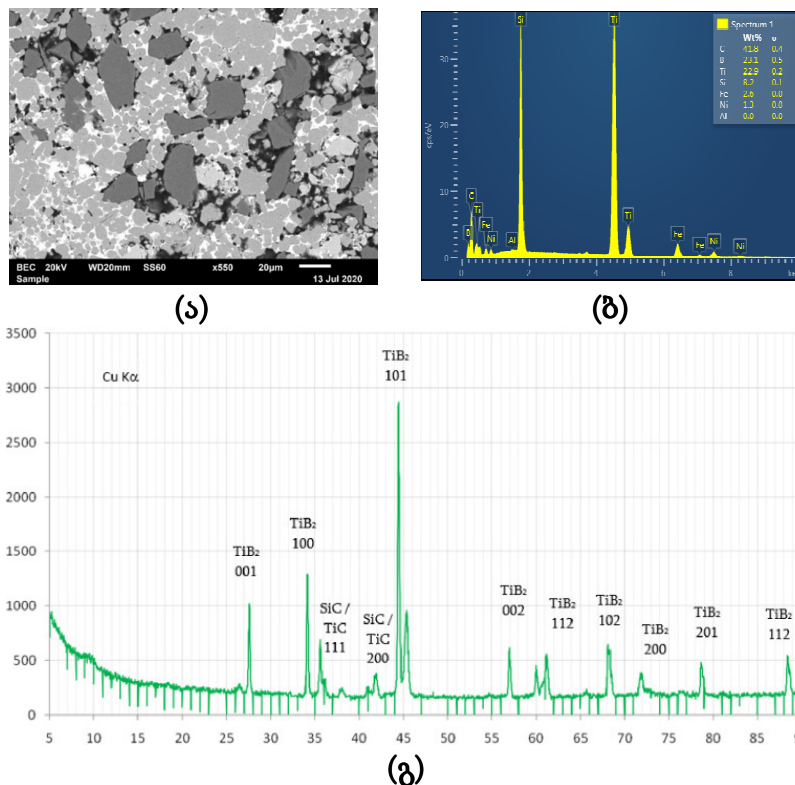
TiB₂-TiC-SiC-ALMgB₁₄ კომპოზიტის შემადგენლობაში რკინა-ნიკელის შენადნობის შეყვანამ მისი სიმკვრივე 4.06 გ/სმ³-დან (ნპს-802) 4.13გ/სმ³-მდე გაზარდა (ნპს-797).

კომპოზიტის მიკროსისალის მაჩვენებელი რკინა-ნიკელის შენადნობის შეყვანამდე ანუ ფუძის შემთხვევაში (ნპს-782) იყო 57.54 გიგაპა. TiB₂-TiC-SiC-ALMgB₁₄ კომპოზიტის (ნპს-802) მიკროსისალე კი 56.50 გიგაპა-ს შეადგენდა. რკინა-ნიკელის შენადნობის შეყვანის შემდეგ ფუძის ნიმუშების მიკროსისალეები გახდა 23.32 (ნპს-780) და 22.96 გიგაპა (ნპს-822). TiB₂-TiC-SiC-ALMgB₁₄ კომპოზიტის (ნპს-797) მიკროსისალე კი 30.09 გიგაპა-მდე შემცირდა.

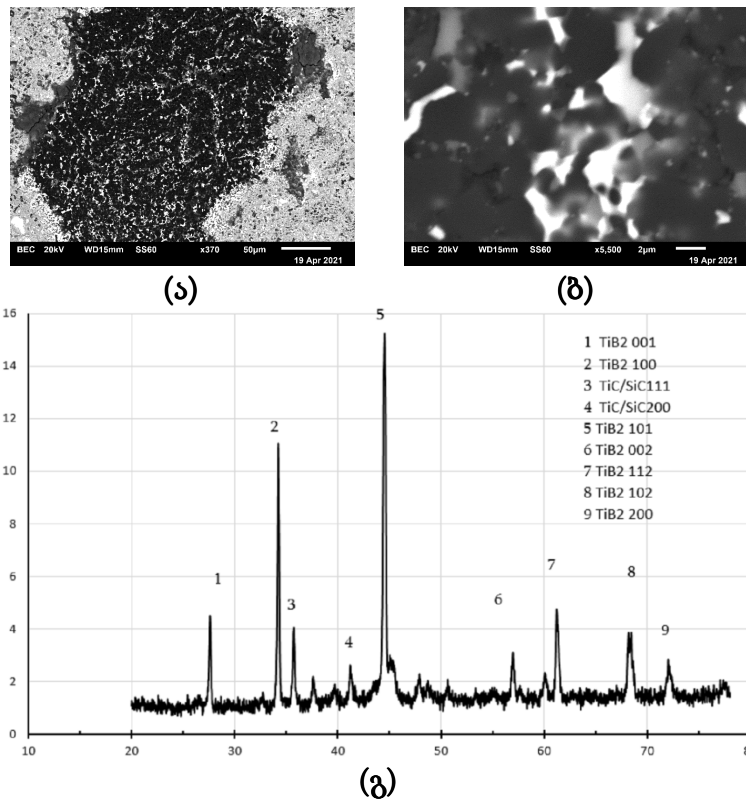
ელექტრონული მიკროსკოპიის მეთოდით გამოკვლეულ იქნა მიღებული ნიმუშების სტრუქტურა და ელემენტური შემადგენლობა. რენტგენოგრაფიული მეთოდით ჩატარდა მათი ფაზური ანალიზი. შედეგები მოცემულია ელექტრონული მიკროფოტოსურათების, ენერგიის მიხედვით დისპერსიული მიკრორენტგენული სპექტრისა და, აგრეთვე, რენტგენოდიფრაქტოგრამების სახით – იხილეთ სურათები 1, 2, 3, 4, 5 და 6.



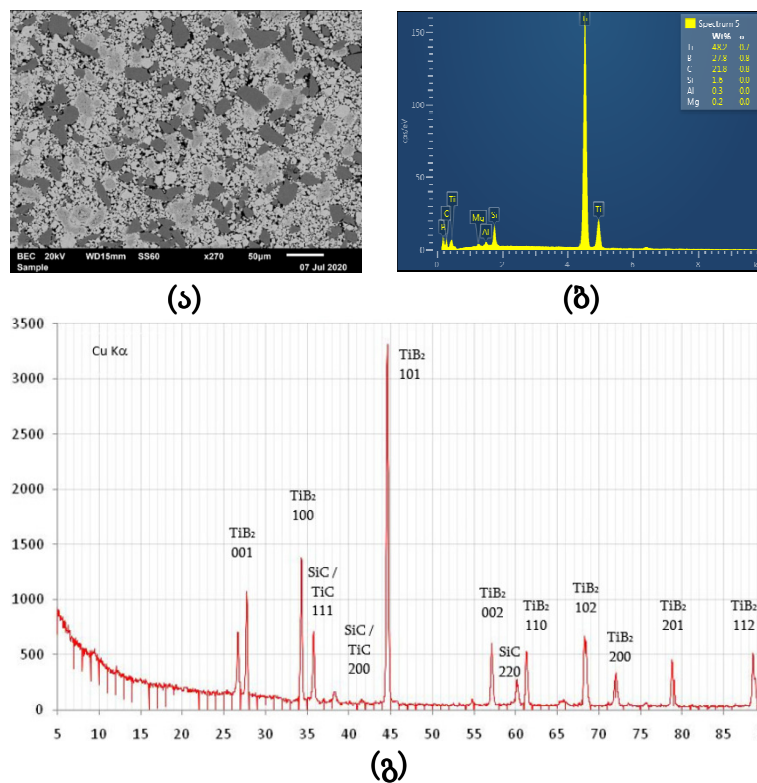
სურათი 1. TiB₂-TiC-SiC კომპოზიტის (ნპს-782) (ა) ელექტრონული მიკროფოტოსურათი, (ბ) ენერგიის მიხედვით დისპერსიული მიკრორენტგენული სპექტრი და (გ) რენტგენოდიფრაქტოგრამა.



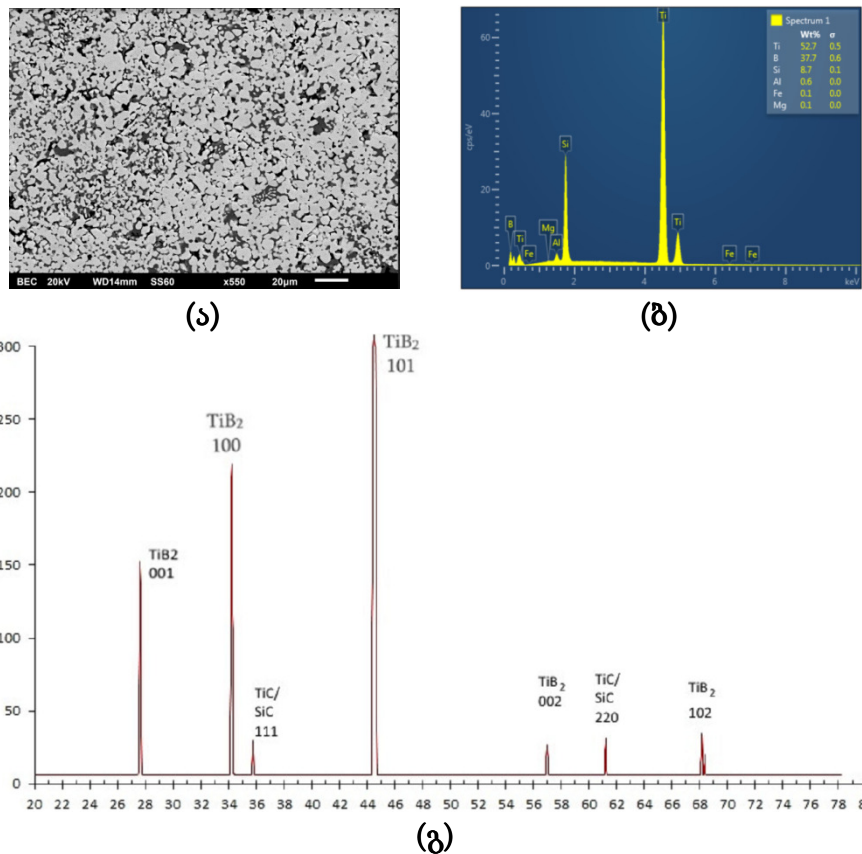
სურათი 2. TiB₂-TiC-SiC-FeNi კომპოზიტის (ნპს-780) (ა) ელექტრონული მიკროფოტოსურათი, (ბ) ენერგიის მიხედვით დისპერსიული მიკრორენტგენული სპექტრი და (გ) რენტგენოდიფრაქტოგრამა.



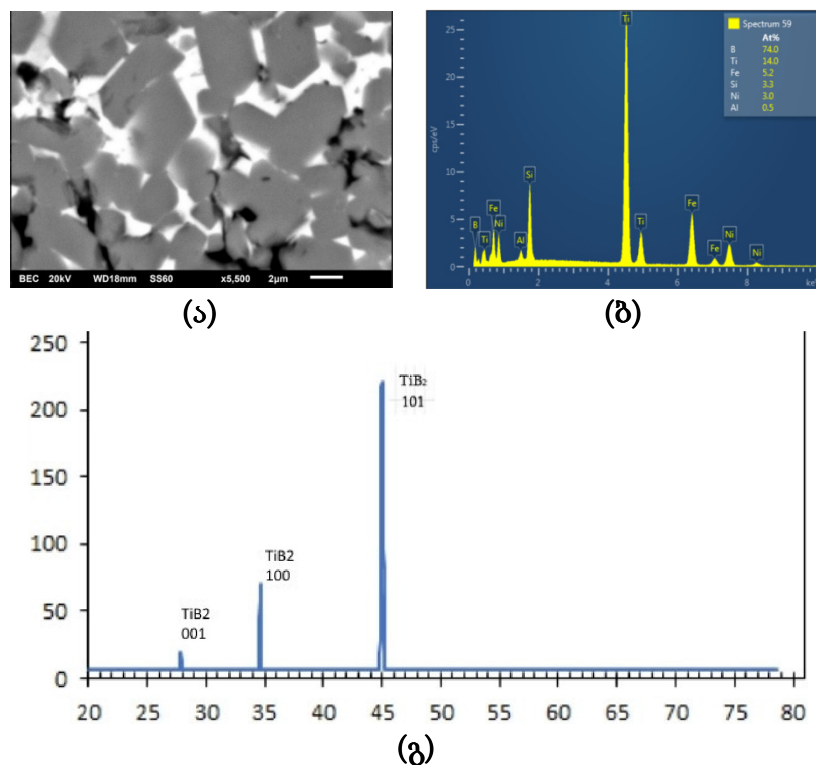
სურათი 3. TiB₂-TiC-FeNi კომპოზიტის (ნპს-822) ელექტრონული მიკროფოტოსურათები (ა) ×370 და (ბ) ×5500 გადიდებით და (გ) რენტგენოდიფრაქტოგრამა.



სურათი 4. TiB₂-TiC-SiC-AlMgB₁₄ კომპოზიტის (ნპს-733) (ა) ელექტრონული მიკროფოტოსურათი, (ბ) ენერგიის მიხედვით დისპერსიული მიკრორენტგენული სპექტრი და (გ) რენტგენოდიფრაქტოგრამა.



სურათი 5. TiB₂-TiC-AlMgB₁₄ კომპოზიტის (ნპს-802) (ა) ელექტრონული მიკროფოტოსურათი, (ბ) ენერგიის მიხედვით დისპერსიული მიკრორენტგენული სპექტრი და (გ) რენტგენოდიფრაქტოგრამა.



სურათი 6. TiB₂-TiC-AlMgB₁₄-FeNi კომპოზიტის (ნპს-797) (ა) ელექტრონული მიკროფოტოსურათი, (ბ) ენერგიის მიხედვით დისპერსიული მიკრორენტგენული სპექტრი და (გ) რენტგენოდიფრაქტოგრამა.

შესაბამის რენტგენოდიფრაქტოგრამებზე არ ჩანს თავად რკინა–ნიკელის შენადნობის პიკები, რადგანაც ეს შენადნობი მცირე რაოდენობითაა შეყვანილი კომპოზიის ფუძეში. მის არსებობას კომპოზიტში ადასტურებს ენერგიის მიხედვით დისპერსიულ მიკრორენტგენულ სპექტრებზე ამ შენადნობის კომპონენტების – რკინისა და ნიკელის – პიკების გამოჩენა.

ზემოთ მოყვანილი ელექტრონული მიკროფოტოსურათები კი აჩვენებენ, რომ რკინა–ნიკელის შენადნობის შეყვანის შემდეგ ნიმუშების ფორიანობა მცირდება.

როგორც ვხედავთ, რკინა–ნიკელის შენადნობის დამატებით კომპოზიტების შეცხოვა უფრო დაბალ ტემპერატურაზეა შესაძლებელი, რაც ამცირებს ელექტროენერგიის დანახარჯებს. ამასთან მცირდება კომპოზიტის ფორიანობაც, რადგანაც FeNi-ის მარცვლები თავსდება ფუძე-კომპოზიტის მარცვლებს შორის და ავსებს ამ მარცვალთა შორის არსებულ სიცარიელებს.

უნდა აღინიშნოს, რომ რკინა–ნიკელის შენადნობის დიდი რაოდენობით დამატება არ არის სასურველი, ვინაიდან ამ დროს იზრდება კომპოზიტის სიმკვრივე და მცირდება მიკროსისალე.

კვლევა განხორციელდა შოთა რუსთაველის საქართველოს ეროვნული სამეცნიერო ფონდის მხარდაჭერით (საგრანტო პროექტი # PHDF-19-972).

PREPARATION OF GRAPHENE OXIDE COMPOSITES
CONTAINING NANOMETALS AND OXIDES FROM GRAPHITE
FOIL WASTES AND STUDY OF THEIR BIOCIDAL ACTIVITY

T. Dundua

Georgian Technical University
Faculty of Agricultural Sciences and Biosystems Engineering
Tbilisi, Georgia
dondua.tamar@gtu.ge

Accepted 2021 December 24

Abstract

Graphene oxide (GO) is obtained using improved Hummers method by oxidation of powdered graphite foil wastes (pGFW) at low (~ 0 °C) and relatively high (~ 50 °C) temperature. GO–Me(NO₃)_x complexes are synthesized by the interaction of GO and metal nitrates; further heat treatment in vacuum (exfoliation) leads to the production of composites containing reduced graphene oxide (rGO), nano-sized metals (Cu and Ag), and oxides (Fe₂O₃). The rGO–TiO₂ (nano) composite was obtained by hydrolysis of titanium alkoxide and subsequent heat treatment in the presence of GO. Composites have been shown to have high antibacterial activity both against gram-positive and negative bacteria.

1. Introduction

Since the discovery of graphene at the beginning of the 21st century, special attention has been paid to compounds with carbon 2D and 3D structures for their great importance and perspective [1]. Now they are widely used in many fields of science and technology, what is reflected in the scientific and patent literature. There are many organic–organic and organic–inorganic derivatives containing GO and rGO structures and they have a wide area of applications [2 – 6]. Graphite oxide was first prepared in the 19th century. In all methods of its synthesizing strong acids and oxidants are used [7 – 9].

Graphite and graphene oxides (GO) and reduced graphene oxide (rGO) are graphite single layer (graphene) oxidation products. Discussion about their structure in scientific literature continues. Below reviews are summarized by the data of various authors on the GO structure. It has been established that graphite oxidation first produces graphite oxide and then after sonication GO is obtained. rGO is a reduced product of GO. Different types of organic and inorganic compounds are used as reductants [10, 11]. Accordingly, GO and rGO physical-mechanical properties or chemical composition changes within a wide range. GO and rGO have organic functional groups (carboxylic, carbonyl, hydroxyl, epoxide). Their future functionalization or joining (immobilization) in organic or inorganic precursors may be performed. Below we discuss some methods of obtaining GO and rGO:

1. Hummers method: KMnO_4 ($\sim 0^\circ\text{C}$) is added to the mixture of graphite– NaNO_3 – H_2SO_4 by portions [9];
2. The improved Hummers method: KMnO_4 is added to the mixture of graphite– H_2SO_4 – H_3PO_4 ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_3\text{PO}_4 = 9\text{:}1$) at 50°C [12];
3. Optimized improved Hummers method: KMnO_4 is added to graphite– H_2SO_4 mixture at $30 - 50^\circ\text{C}$ [13];
4. Mixture of expanded graphite ($< 30\ \mu\text{m}$)– KMnO_4 at $\sim 0^\circ\text{C}$ is added with H_2SO_4 [14, 15];
5. Pretreatment of graphite powder or its intercalation by H_2SO_4 – P_2O_5 – $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ system and further oxidation to the GO [16];
6. NaNO_3 -free methods, e.g. adding with K_2FeO_4 – H_2SO_4 [17].

Currently, flake graphite is used for the obtaining GO and rGO by their reduction (in process of chemical or thermal treatment). Graphene is obtained with some structural defects [18, 19]. Obtaining methods and areas of application of GO, rGO, and graphene are well described in the scientific literature [20]. GO and rGO were obtained from commercial expanded graphite powders (with grain size $\text{D}_{50} \sim 15$ and $1 - 30\ \mu\text{m}$). Unlike other methods, the authors have proposed a new method of preparation of the reaction mixture that have also used ultrasonic cleaner [21, 22]. It was found that graphite foil and waste powders can be successfully used as precursors (pGFW) [23, 24]. Flexible graphite foils in various thickness and width are used in modern technologies. The remaining graphite foil pieces (wastes) are expanded graphites and their chemical oxidation to GO or graphene can be conducted using known methods with some adjustments [18]. Information on the properties and the fields of the application of the products and graphite foil manufacturer companies are available on websites [25]. What is graphite foil? It is obtained from graphite intercalated compounds (GIC). The GIC are obtained by intercalation of graphite with various compounds (gaseous compounds, HNO_3 , H_2SO_4 , CrO_3 , KMnO_4 , H_2O_2 , FeCl_3 , AlCl_3 , etc.). In the result of intercalation, expandable graphite is obtained. By thermal shock treatment of GIC high pressure is created between the graphite layers and the crystalline structure of graphite collapses in layers ($1 - 20$ layers). By its further treatment with pressure, graphite foil products and materials are received, which are used in various fields of technology [25].

Thus, natural and synthetic graphites, graphite intercalated with different compounds, expanded graphite, and graphite foil are used to obtain GO, rGO, and graphene. It is established that the reduction of the GO obtained from the samples of the different types of graphite are formed graphenes, in which the number of layers are very different ($1 - 10$ layers or more) [19, 26 – 30]. Graphene oxides and materials obtained from them have several unique properties. Currently, much attention is paid to the creation of new types of biologically active composites and their use both for solving environmental problems and for the production of medicines.

The purpose of our work is to use graphite foil wastes to obtain GO and rGO and composites containing nano metals and oxides from them and study their biocidal activity.

2. Materials and methods

Graphite flake, natural, 325 mesh – 99.98 % (metals basis), was purchased from Alfa Aesar, KMnO_4 , NaNO_3 , H_2SO_4 (98 %), HCl (37 %), HI (57 %) and ascorbic acid were purchased from Sigma Aldrich. By grinding graphite foil or its wastes, a powder particle size of $140\ \mu\text{m}$

was obtained. It was used to obtain graphene oxides. The morphology of the samples was studied by optical and scanning electron microscopes (Nikon ECLIPSE LV 150, LEITZ WETZLAR, and JEOL JSM-6510 LV-SEM). XRD patterns were obtained with DRON-3M (Cu $K\alpha$, Ni filter, 2 °/min) and XZG-4 (Cu $K\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) diffractometers. FTIR spectra were recorded on Agilent Cary 630 spectrometer (350 – 5000 cm^{-1}).

Thermal treatment of GO and rGO (< 1500 °C) was implemented in high temperature vacuum furnace (Kejia furnace). For the ultrasound treatment and homogenization of suspensions was used Ultrasonic cleaner (45 KHz) and JY92-IIDN Touch Screen Ultrasonic Homogenizer (20 – 25 kHz, 900 W). GO and rGO particle sizes were determined by Winner802 DLS Photon correlation nano particle size analyzer.

2.1. Graphene oxide synthesis

1 g of NaNO_3 and 40 ml of 98 % sulfuric acid were added to 1 g of pGFW. The reaction mixture was cooled up to 0 – 1 °C and stirred for 30 min. Over the next 50 min, 4 g of KMnO_4 was added. The temperature of the reaction mixture is raised to 35 – 40 °C under stirring for 3 h. The reaction mixture was diluted with 100 ml of cold water keeping the temperature below 90°C, and then stirred at this temperature for 30 min. The mixture was diluted to 500 and 2 ml of 30 % of H_2O_2 solution was added. A yellowish suspension of graphite oxide was obtained. During the washing of the sediment its color gradually changed to dark brown. 20 min later solution was removed by decantation. This operation was repeated twice. For the rapid precipitation of graphite oxide from the suspension, a 5 % solution of hydrochloric acid (500 ml) was added. Decantation was repeated 3 times in 10 min intervals. An aqueous gel-like mass was obtained. Centrifugation and washing of this precipitate continued until the pH is 5 – 6. The sediment was washed with acetone 3 times and is dried in vacuum at 70 °C for 4 h.

GO and rGO synthesis was carried out by the third and fourth methods as described above. The synthesis procedure is given in our earlier papers with slight modifications [24, 31].

2.2. Synthesis of rGO–Ag composite by thermal exfoliation method

20 ml of an aqueous solution, containing 80 mg of silver nitrate was added to 60 ml graphene oxide suspension (4.2 mg GO/ml) under stirring. The mixture was stirred at room temperature for 30 min and the reaction mixture was left for 24 h. The GO– AgNO_3 complex was then separated from the reaction medium by centrifugation, further washed with water until the Ag^+ was removed and dried in a vacuum at 40 °C. The resulting black mass was placed in a glass reactor (L = 30 and D = 4 cm) and heated in a vacuum to 120 – 125 °C. At this temperature there is an instantaneous increase in the volume of the powder. The reactor is vacuumed for 10 min and cooled in argon. Black rGO–Ag composite puff powder is obtained. rGO–Cu– Cu_2O and rGO– Fe_2O_3 composites were obtained similarly.

2.3. Synthesis of rGO– TiO_2 composite by thermal exfoliation method

To a 60 ml of graphene oxide suspension (4.2 mg GO/ml) was added 2 drops of hydrochloric acid and 0.3 ml of titanium diisopropoxide bis (acetylacetonate) (70 % solution in isopropanol) dissolved in 10 ml of absolute ethyl alcohol (30 min). The reaction mixture was

stirred at room temperature for 4 h and left for 24 h. By centrifugation the GO-Ti(OH)_x was removed from the mixture, which was washed 3 times with ethyl alcohol and dried in vacuum at 70 °C. Thermal exfoliation of dry exfoliation of dry composite is carried out at 135 – 140 °C as described in case of rGO-Ag composite. Black rGO-TiO₂ composite powder was obtained.

2.4. Assessment of antibacterial activity: Microbial cultures

The inhibition effect was measured using the viable cell count method, in which the nanoparticles formed prior were incubated with the test bacteria via a suitable technique and the bacterial growth of *S. aureus* and *E. coli* was measured. *Escherichia coli* ATCC 25922 and *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 isolates, obtained from the collection of the George Eliava Institute of Bacteriophage, Microbiology, and Virology, were used in this study.

For the experiments, a single colony was inoculated into 5 ml trypticase soy broth (TSB; oxide) and incubated at 37 °C overnight in aerobic condition. Cultures were refreshed for 2 h at 37 °C in an orbital shaker in aerobic condition and standardized at colony-forming units (CFU) of 5·10⁶ CFU/ml in TSB diluted 1:5 in phosphate-buffered saline (PBS) [32].

2.5. Antimicrobial activity

The standardized broth cultures of *Escherichia coli* ATCC 25922 and *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 isolates, prepared as indicated above, were incubated with different concentrations of GO nanocomposites (20 and 40 µg/ml) in saline at 37 °C for 24 h to evaluate the antimicrobial effect. As controls, bacteria were incubated with fresh diluted TSB (1:10 in PBS). The CFU were counted from each plate and the antibacterial activity was expressed as a function of cell viability loss. The loss of cell viability was determined using the number of colonies found in the experimental mixture incubated with GO nanocomposites and the number of colonies found in the sample, incubated without nanocomposites. The experiments were done in triplicate and the average values were reported.

2.6. Bacterial cell culture and disc diffusion assay

Bacterial cell cultures were inoculated in a fresh nutrient agar medium overnight in an incubator. Then 1 ml of these cultures of bacterial strains was transferred to solidified nutrient agar. Once the plates were ready, various concentrations (50, 100, and 150 µl) of nanoparticles loaded discs were placed over the nutrient agar plates. All the plates were left to diffuse the sample and kept in an incubator at 37 °C for 24 h. At the end of incubation, inhibition zones formed around the disc were measured [33, 34].

3. Results and discussions

3.1. Synthesis and characterization of graphene oxide from pGFW

Graphite foil wastes from various technological processes are contaminated with various types of organic and inorganic compounds. We have developed methods for the removal of waste impurities based on graphite production and purification processes, also well known

methods used to produce active carbon. The objects of study were the wastes that were under long- or short-term thermal treatment during the ceramic powders sintering process (1400 – 2100 °C). Waste powders with particle size < 50 and 50 – 140 µm were obtained after grinding the wastes. Earlier by XRD analysis we confirmed that in the samples we used it appears that the diffraction maximum of graphite and graphite foil match each other. The XRD pattern of the natural flake graphite exhibited peaks located at 26.44, 44.30, and 55.11 ° corresponding to planes (002), (101), and (004), respectively. In case of graphite foil, peak (101) did not appear at all and a peak of increased intensity (004, 25200) appeared. The same peak intensity reaches 11100 in case of graphite [24, 31]. At the same time, the graphite foil and its wastes are easily grinded. For GO synthesis powders with particle size < 50 and 50 – 140 µm were used. Below are pictures of industrial graphite foil, its wastes and grinded wastes (**Figure 1**).

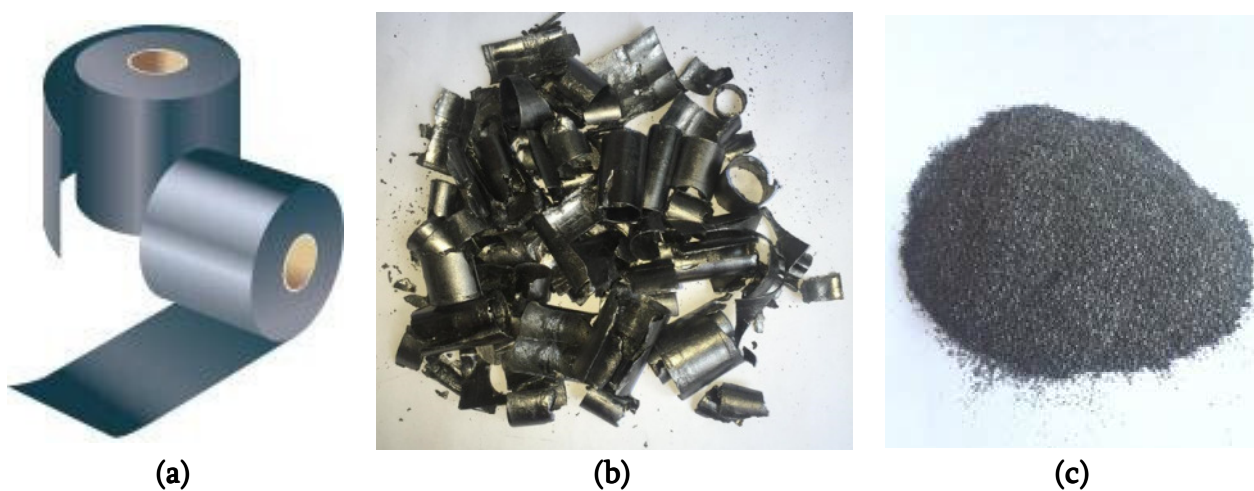


Figure 1. (a) Industrial graphite foil (<http://www.toyotanso.com/Products/index.html>), (b) Graphite foil wastes obtained during the high-temperature sintering of ceramics, and (c) pGFW obtained as a result of their grinding.

By EDX analysis it is established, that pGFW samples contain large amounts of inorganic impurities, which are removed by traditional methods of graphite purification. The basic processes for obtaining GO, rGO, and graphene from graphite foil and its wastes powders are given in **Figure 2**.

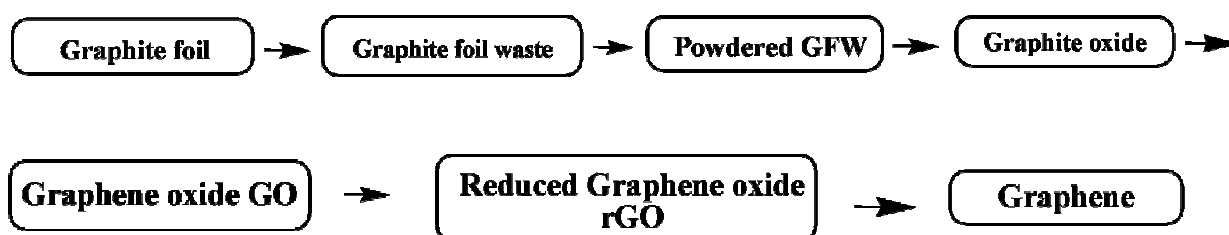


Figure 2. Simplified scheme for obtaining GO, rGO, and graphene from pGFW.

Following methods have been used for graphite foil and its wastes powder oxidation: Hummers method; optimized improved Hummers method and adding of H₂SO₄ to the mixture pGFW–KMnO₄. Experimental part provides detailed methods for pGFW oxidation (Methods 1, 3, and 4). Oxidation of pGFW results in the formation of yellow graphite oxide. The completion of the reaction and the production of the target product were checked by physical-chemical research methods. pGFW oxidation to GO using KMnO₄–NaNO₃–H₂SO₄ and KMnO₄–H₂SO₄ systems is easily fixed by XRD analysis. In particular, the characteristic XRD peak of pGFW at

$2\theta = 26.46^\circ$ completely disappears during the oxidation process due to complete oxidation of pGFW into graphite oxide. XRD analysis also confirmed that characterizing of GO and rGO phase diffraction peaks depends on the method of pGFW oxidation and sample thermal treatment processes. Characterizing of GO peaks are registered within $2\theta = 10.07 - 12.30^\circ$ interval. Typical diffractograms of GO, rGO and graphene obtained by thermal treatment at 1000°C are shown in **Figure 3**. The obtained results correspond to the available data of processes used flake graphite or expanded graphite as a precursor [19, 21, 27].

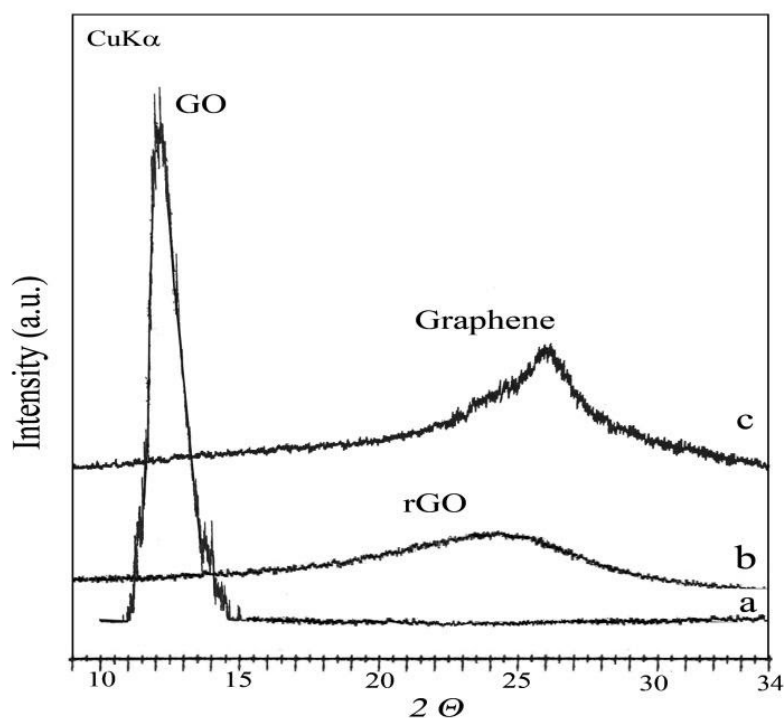


Figure 3. Typical XRD patterns of GO (a), rGO (b), and graphene obtained by thermal exfoliation GO at 1000°C (c).

Our earlier studies have shown that in case of low-temperature mode oxidation ($\sim 0^\circ\text{C}$, $\text{KMnO}_4\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$) of pGFW, the C:O ratio (at.%) was found to be 1.61. During its reduction with ascorbic acid, the C:O ratio was changed to 4.26. The peak of GO at completely disappeared during the reduction process and appeared a broad diffraction maximum for rGO at $2\theta = 23.80^\circ$ [23].

According to the literature data, during the reduction of GO to rGO by the different methods the diffraction peak maximums appears at different values of 2θ between 20.0 and 26.64° [28, 35, 36]. By the reduction of GO with various reagents, obtained from the pGFW, diffraction peak maximums appeared: hydrazine – 26.13° , the hydroiodic acid (57 %) solution – 23.72° , Alder extract – 25.03° , and thermal treatment (250°C) – 23.58° . According to the reduction methods, peak intensity varies from 1292 to 9790. GO obtained from pGFW by optimized improved Hummers method ($\sim 50^\circ\text{C}$, $\text{KMnO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4$) C:O (at.%) ratio was found to be 1.83, which increases by its reduction with ascorbic acid (C:O = 4) because oxygen-containing functional groups are partially removed from graphene oxide.

FTIR method has confirmed that obtained GO contains OH groups ($3200 - 3700\text{ cm}^{-1}$), aromatic ring (1635 cm^{-1} , C=C stretching), carbonyl group (C=O, 1734 cm^{-1}) and C–O groups (1231 cm^{-1}).

As mentioned in the experimental part, a large amount of acidic solutions are obtained during the separation of GO from reaction solution and its purification processes: solutions

contained ~ 20 wt.% of GO. Separation of GO from such solutions is a time-consuming process and it is preferable to reduce it to rGO with different reductants. Ascorbic acid, zinc powder, hydroiodic acid, hydrazine and plant extracts were used as reductants. Metal (Al, Zn, Mg, etc.) powders and organic compounds were particularly effective. These are capable of reducing both graphite and graphene oxides to rGO under low pH. The resulting rGO quickly precipitates, filtered and impurities easily separated from rGO during the washing process. It should be noted that separation of GO from the reaction mixture by industrial method and removal of impurities are considered to be difficult processes requiring further optimization [20].

We partially have corrected the method of synthesis of GO and its separation from the reaction mixture so that the experiments ended only after 10 h. Sulfuric acid and ions (K^+ , Na^+ , and Mn^{+2}) were removed with decanting (2 times with H_2O , 2 times with 5 % HCl solution, and 3 times with H_2O). 5 % solution of HCl precipitates GO-flakes in 10 min. Thus, the process of removing the main impurities could be accelerated [23]. Although in the process of accelerated decantation small particles of GO pass into the decanted liquid, it is very easy to separate them in the form of rGO. Using photon correlation particle sizer analyzer it is confirmed that in the decanted solutions their sizes varies in wide range with average diameter of 547nm. (Figure 4).

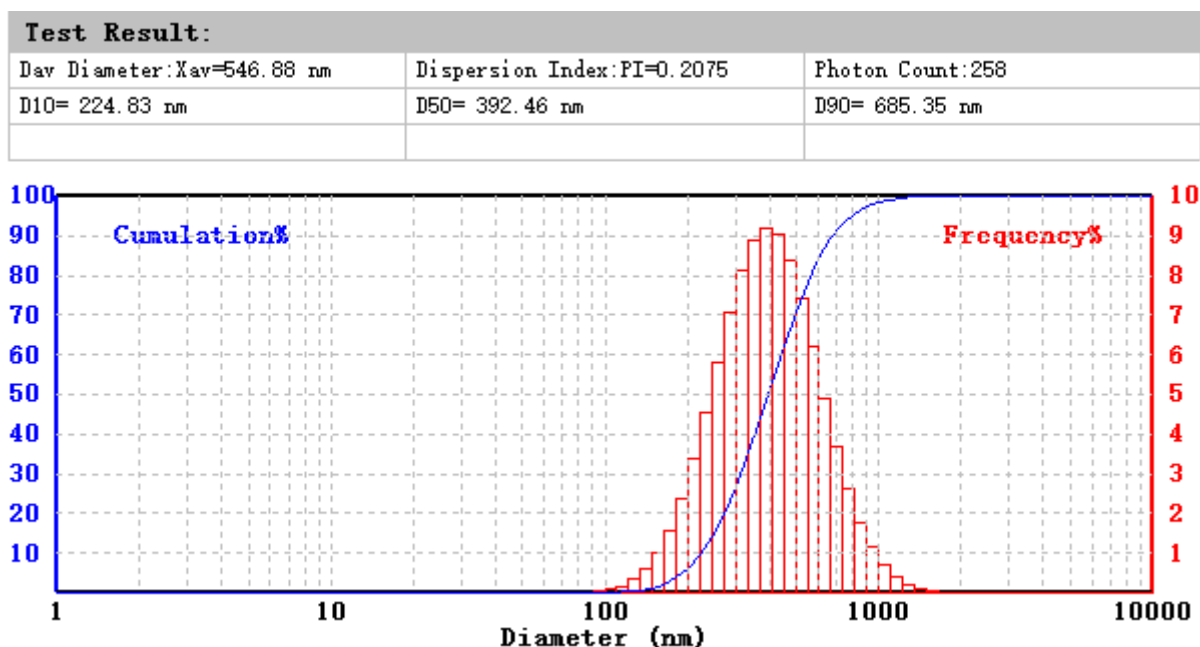


Figure 4. Particle size distribution in GO obtained from decanted solution.

By the reduction of GO with chemical compounds, rGO powders are obtained which are often used for production of organic and inorganic composites. rGO films have also great potential for use. The easiest way to get it is thermal treatment of GO films on air or in different gas flows. From rGO films are made filtration membranes, mechanical seals or protective layers. rGO film is good electric and heat conductor, therefore is widely used in electronics and optoelectronic devices. The process of heat treatment of GO films and the quick method of production the rGO films under controlled conditions is described in papers [35, 36].

It can be concluded that there is no difference between the oxidation processes of graphite and pGFW powders. In both cases, graphite oxide is obtained by further ultrasonication and reducing GO and rGO are obtained accordingly. The values of the diffraction maximum of GO and rGO depend on both the oxidizing systems, the nature of the reductant, and the heat treatment conditions.

3.2. Synthesis and study of rGO–metal and rGO–metal oxide composites

We have previously studied thermal treatment of GO powders and GO films obtained from pGFW were implemented at 20 – 1000 °C under argon flow and in vacuum, and at 20 – 300 °C in air. XRD analysis revealed that the GO diffraction peak disappeared at $2\theta = 12.22^\circ$ and two peaks of low intensity of rGO appeared at $2\theta = 20.3$ and 23.78° . By the thermal treatment of the resulted powder at 1000 °C yields graphene with defective structure having low intensity peak at $2\theta = 26.16^\circ$ [24, 31]. According to EDX spectrum the graphene obtained under these conditions does not contain any metal impurities and consists only carbon and oxygen in the ratio of 1:20, while in the initial rGO the same ratio was 1:4.7. This result is fully in line with the literature [37] showing that the C:O ratio varies as 1:8 – 1:246 depending on thermal treatment modes. The interesting fact is that during the vacuum thermal exfoliation of GO at 250 °C rGO is obtained with the same morphology as has the expanded graphite, which is obtained by the thermal shock treatment of graphite intercalated compounds (GIC). The difference is in mechanisms: when rGO is formed, chemical decomposition of GO occurs, as a result of which gases and water vapors spontaneously release, which leads to the collapse of its crystallites. In the case of GIC, during shock heat treatment, the intercalant creates a high pressure between the layers of graphite, damages its structure and leads to the obtaining of expanded graphite.

The rGO–Ag composite is obtained by two methods: reduction of the GO–AgNO₃ suspension with ascorbic acid and thermal treatment of the GO–AgNO₃ complex in a vacuum at 110 – 120 °C. As the XRD patterns show, the characteristic peak of GO at $2\theta = 10.27^\circ$ (upper) disappears and the amorphous complex GO–AgNO₃ (middle) by its thermal exfoliation forms the obtained (Figure 5a) rGO–Ag composite (lower). As can be seen from the SEM image, the amorphous complex of GO–AgNO₃ film is disintegrated as a result of thermal exfoliation in multiple layers, on which 5 – 12 nm silver particles are deposited (Figure 5b).

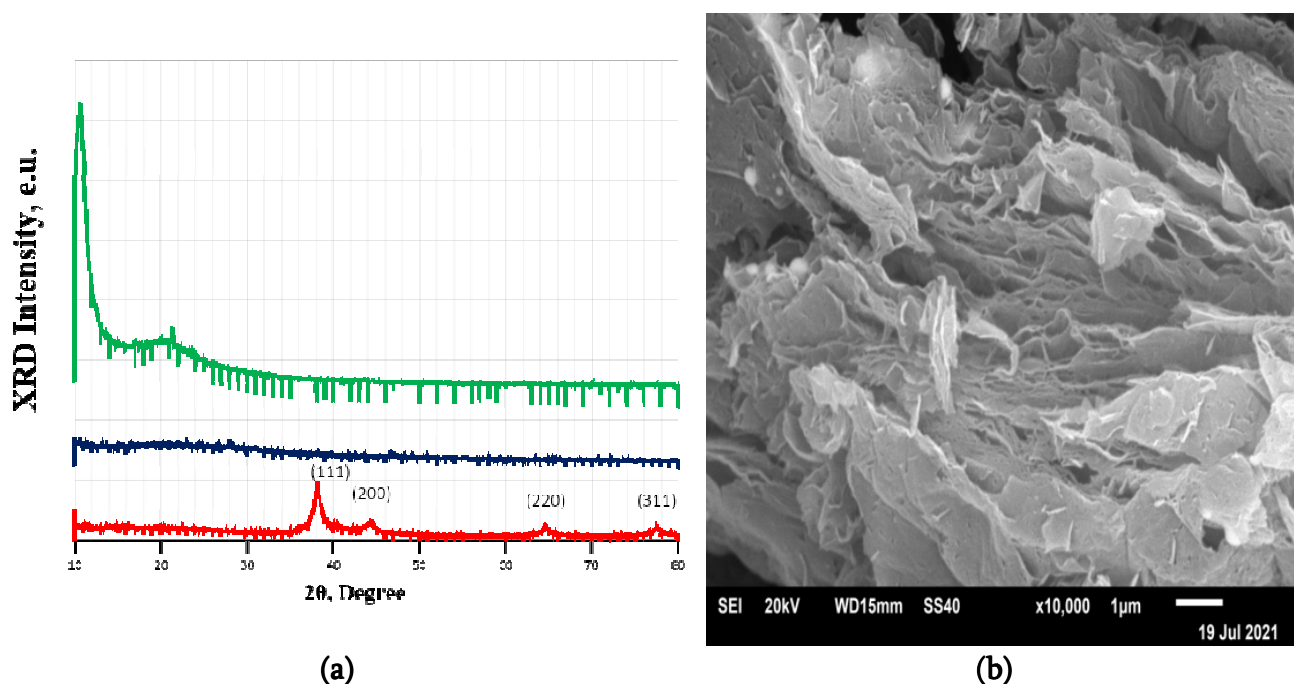


Figure 5. (a) XRD patterns of GO (upper), GO–AgNO₃ (middle) and rGO–Ag (lower), and (b) SEM image of rGO–Ag composite obtained by thermal exfoliation of GO–AgNO₃.

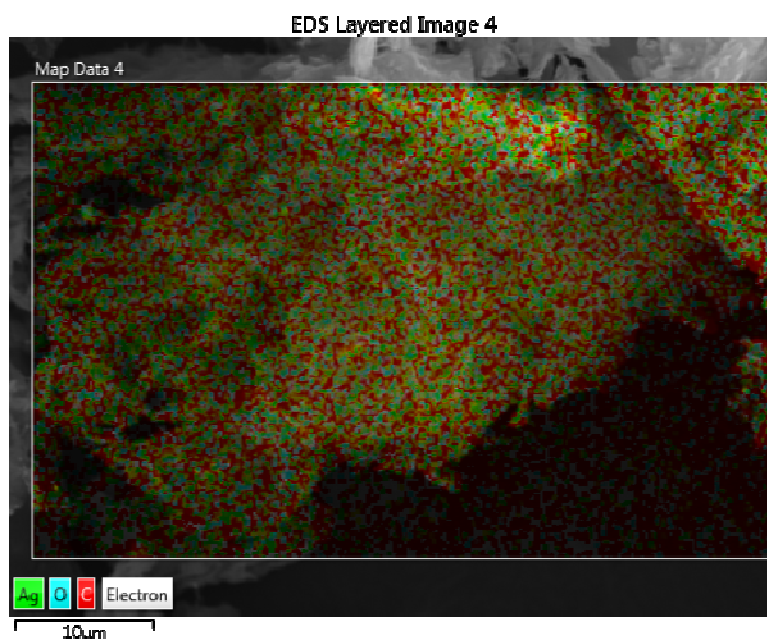


Figure 6. EDX mapping analysis of composites rGO–Ag.

EDX mapping analysis of rGO–Ag composites shows that the silver particles are evenly distributed over the entire surface of the sample (**Figure 6**). The silver content in the rGO–Ag composite depends on the GO:AgNO₃ ratio. We prepared composites that contain 1 – 16 wt.% of silver. The rGO–Cu–Cu₂O composite was obtained similarly. Their XRD patterns and SEM images are given in **Figure 7**. Comparing the SEM images of rGO–Ag and rGO–Cu–Cu₂O composites, it is clear that the same processes of thermal exfoliation of nitrate complexes take place and therefore the morphology of the layered composites is similar.

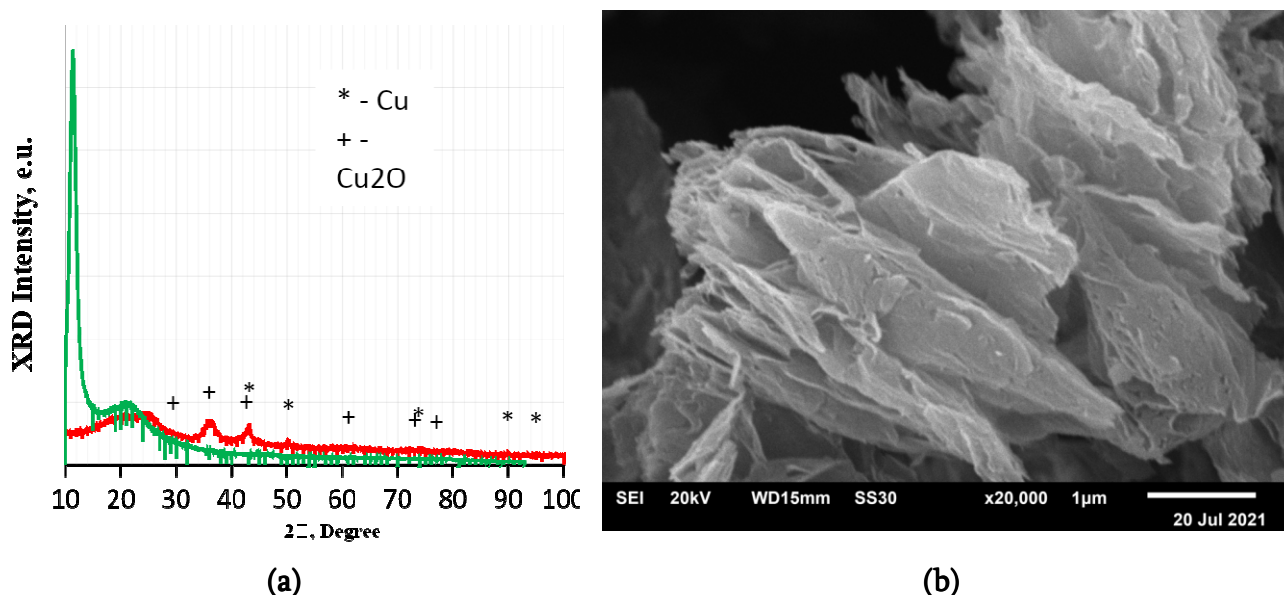


Figure 7. (a) XRD patterns of GO–Cu(NO₃)₂ complex (upper) and rGO–Cu–Cu₂O composite (lower); (b) SEM image of rGO–Cu–Cu₂O composite.

The GO–Cu (NO₃)₂ complex clearly shows the diffraction maximum of GO $2\theta = 11.3^\circ$. Vacuum heating (thermal exfoliation) of this complex produces rGO–Cu composite, which also contains Cu₂O. It should be noted that this oxide is also characterized by biocidal activity. After the explosion, the diffraction maximum of GO disappears at $2\theta = 11.3^\circ$ and a peak of low

intensity rGO occurs, at approximately $2\theta = 25.0^\circ$. The presence of diffraction maxima on the diffractogram indicates the formation of nano-sized particles in the Cu and Cu₂O phases. Particle sizes calculated from diffractometric data are in the range of 3 – 20 nm (Scherrer equation). As the EDX spectrum and EDX mapping analysis of rGO–Cu–Cu₂O composites show that the composite contains up to 11 % copper, which is almost evenly distributed on the sample surface (**Figures 8ab**). Similar studies have been performed using iron(III) nitrate complexes. The non-magnetic RCO–Fe₂O₃ composite was obtained in a vacuum at 120 – 135 °C. From the diffractogram it can be seen that the corresponding peak of rGO is approximately $2\theta = 24 - 25^\circ$. According the EDX analysis, the RCO–Fe₂O₃ composite contained 9.7 wt.% Fe, although the diffractogram showed no Fe₂O₃ phase (**Figure 9a**).

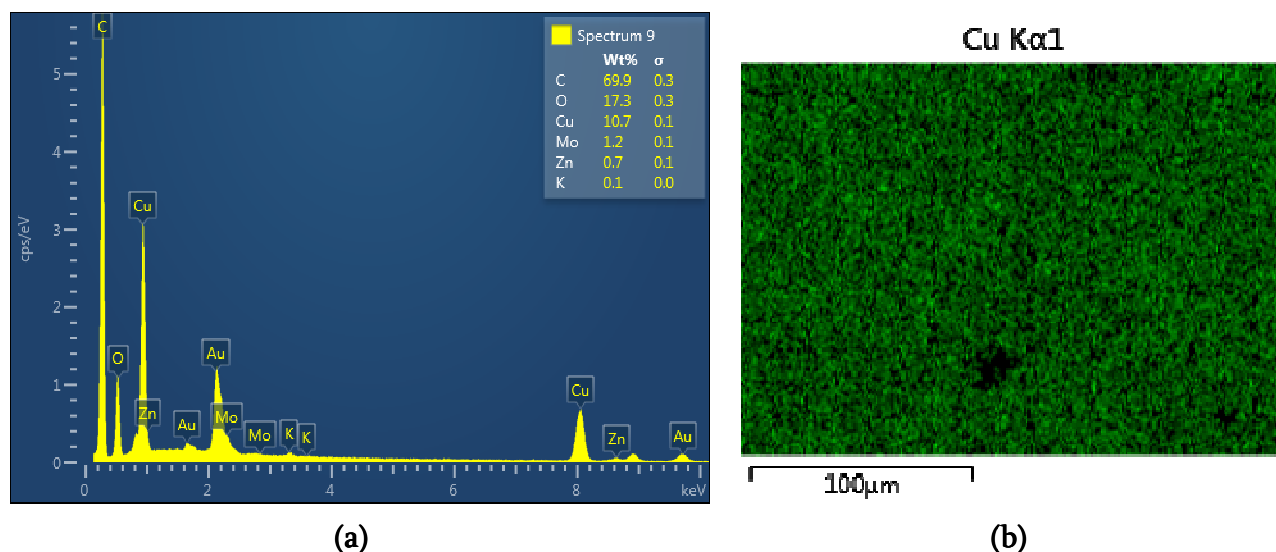


Figure 8. (a) EDX spectrum and (b) EDX mapping analysis of rGO–Cu–Cu₂O composites.

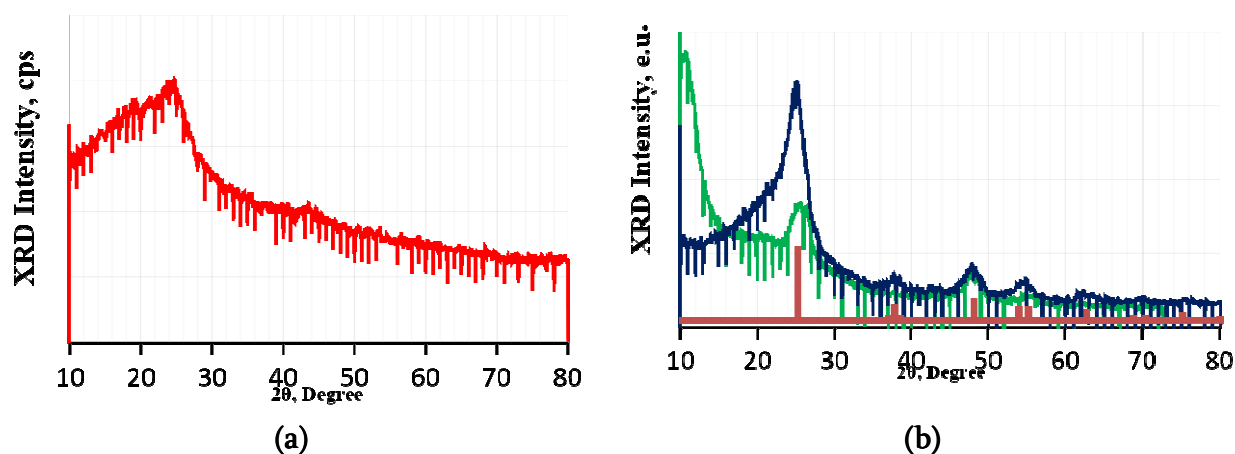


Figure 9. (a) XRD patterns of composite RCO–Fe₂O₃, and (b) GO–H₂TiO₃ (left), rGO–TiO₂ (anatase, right), and anatase (TiO₂, lower).

By hydrolysis of titanium diisopropoxide bis (acetylacetonate) in GO suspension GO–Ti(OH)_x complex is obtained, thermal exfoliation of which produces rGO–TiO₂ (anatase) composite confirmed by comparison with anatase diffractogram. The diffraction maxima of the anatase correspond exactly to the titanium oxide lines present in the composite (**Figure 9b**). Expanded peaks of rGO–TiO₂ (anatase) composite prove that the particle size of nano titanium oxide is small and is in the range of 5 – 20 nm.

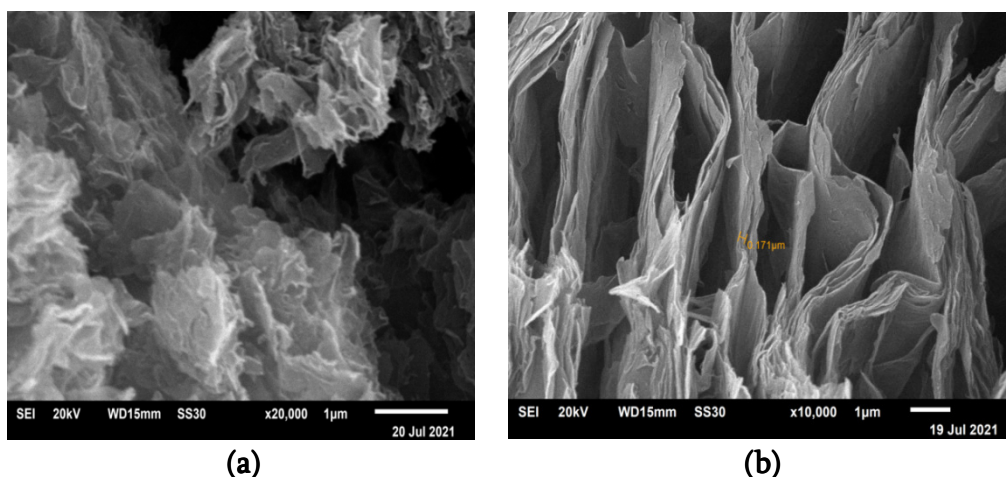


Figure 10. SEM images of (a) rGO–Fe₂O₃ and (b) rGO–TiO₂ composites.

At the same time the diffraction maximum GO ($2\theta = 10.62^\circ$) disappears and a new peak $2\theta = 25.1^\circ$ is formed, which corresponds to rGO. Peak $2\theta = 25.3^\circ$ corresponds to titanium oxide (crystalline modification – anatase). rGO–TiO₂ (anatase) composite powder is denser than powder obtained from nitrate complexes indicating that the degree of thermal exfoliation in this case is lower than it is clearly seen from SEM images (**Figures 10ab**). The distance between the two layers of rGO–TiO₂ composite is 171 nm although it consists of several layers. Thus the thickness of each layer is clearly less than 171 nm. So we can conclude that the rGO–TiO₂ composite consists of nano-sized components, while wide diffraction peaks of TiO₂ indicate the small size of its particles.

Structure and morphology of the rGO–Ag, rGO–Cu–Cu₂O and rGO–Fe₂O₃ composites is clearly different from that of the rGO–TiO₂ composite. These three composites are obtained by thermal exfoliation of nitrate complexes, during which more gases are emitted than during the thermal exfoliation of GO–Ti(OH)_x. In this case, only water is released. Nitrogen oxides, oxygen, water are released during thermal processing ($\text{Ti(OH)}_x \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) of nitrate complexes, so the pressure between the graphene oxide layers is higher and they decompose more. Fluffy powders are formed with a bulk density of 27 mg/ml. rGO–TiO₂ composite powders are denser. It is possible that partial oxidation of graphene oxide by nitrate ions, nitrogen oxides, and released oxygen occurs when nitrate complexes explode, so the surface area of such composites is larger than that of rGO–TiO₂.

3.3. Biocidal activity of graphene oxide composites

Over the last years, industry – particularly the food industry – has been developing the use of nanomaterials because of their specific nanoscale properties. It is one of the largest complexes, which is ensuring the high quality and safety of the foods, that we consume. The risk of biological and bacterial attacks has grown enormously in the food sector, food packaging, and water. This increasing risk stimulates scientists to develop new antibacterial nanoparticle substances that have no side effects and are easy to implement.

The food industry is adopting GO-metal-based applications. The goal of synthesizing new GO nanohybrid materials coupling different metallic nanoparticles is to enhance material functionality to obtain multifunctional properties working towards superior performance and new applications [38]. An important field, where the use of graphene and derivatives may be of

great interest, is the packaging industry. In this case, the main applications are food packaging, which requires biodegradable materials due to the increasing environmental concerns related to waste disposal, and good barrier properties against gases and, especially, water vapor [39].

The urgency of preventing foodborne diseases required acceleration in the development of active biocide substances to improve the quality of the food, extend shelf life, and prevent or delay spoilage. The antimicrobial action may be obtained by releasing the biocide directly into the food or in the space around the food. There is a variety of metal NPs which have received great attention due to their unique antimicrobial properties. Their small size and tunable physical-chemical properties that differ significantly from the bulk analogs led to intense research on their use in composite materials.

Copper, Titanium, and silver NPs are well known for their strong cytotoxicity towards a broad range of microorganisms such as bacteria and fungi [40 – 42]. Due to the biocompatibility, wound dressing materials with improved antimicrobial activity have been prepared using Ag. Other examples include the development of antibacterial food-packaging materials, bactericidal paper for water treatment, and the study of laundering properties of nanocomposites [43, 44]. Although the antimicrobial effect of GO is known, the development of hybrid materials of nanocomposites has considerable interest in various applications since they may exhibit synergistic bactericidal properties [45].

The antibacterial activity of graphene oxide composites. rGO–Ag, rGO–Cu, rGO–TiO₂ (anatase) composites were studied against indicator bacterial strains of gram-negative *Escherichia coli* ATCC 25922 and gram-positive *Staphylococcus aureus* 4399311-124 by viable cell count and agar diffusion method. Isolates were incubated with 20 µ/ml and 40 µ/ml of GO, GO–Ag NPs, rGO–Cu, rGO–TiO₂, and rGO–Fe₂O₃ for 2 and 24 h to evaluate the antimicrobial effect. Results demonstrated that the GO–Ag NPs exhibited a significant antibacterial activity compared to GO and Ag NPs. All nanocomposites fully inhibited the growth of *Escherichia coli* and significantly reduced *Staphylococcus aureus* growth at 2 and 24 h in a time-dependent way compared to the respective time controls.

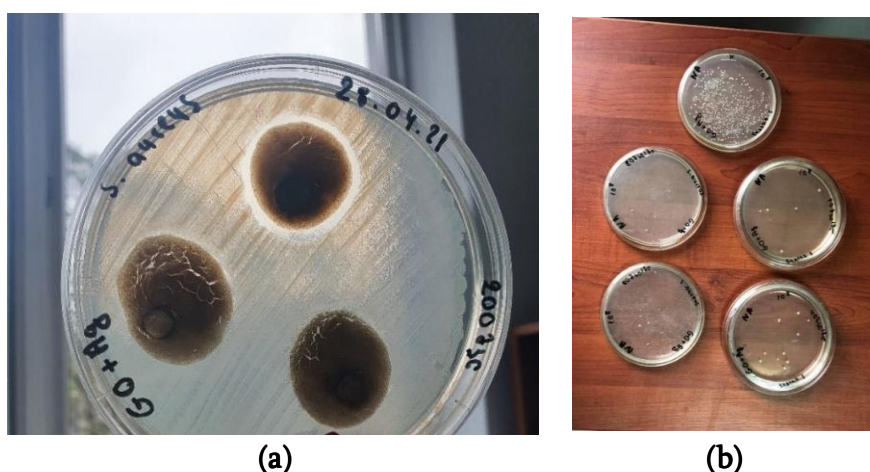


Figure 11. (a) Inhibition zone of a test culture on rGO-Ag NPs culture microorganism and (b) viable cell count of test microorganism/

Nanomaterials of silver showed a certain degree of antibacterial activity as can be seen in some of the plates used in the diffusion test (Figure 1) and on the viable cell count plates (Figures 11ab). The nanocomposite GO, GO–Ag NPs and Ag NPs exhibited different antibacterial activity against both gram-negative *Escherichia coli* and gram-positive

Staphylococcus aureus. The good antimicrobial effect of GO–Ag NPs nanohybrids could be explained by the combined action of direct contact between the Ag NPs and the microbial cells and the dissolution of Ag⁺ ions from the silver nanoparticles.

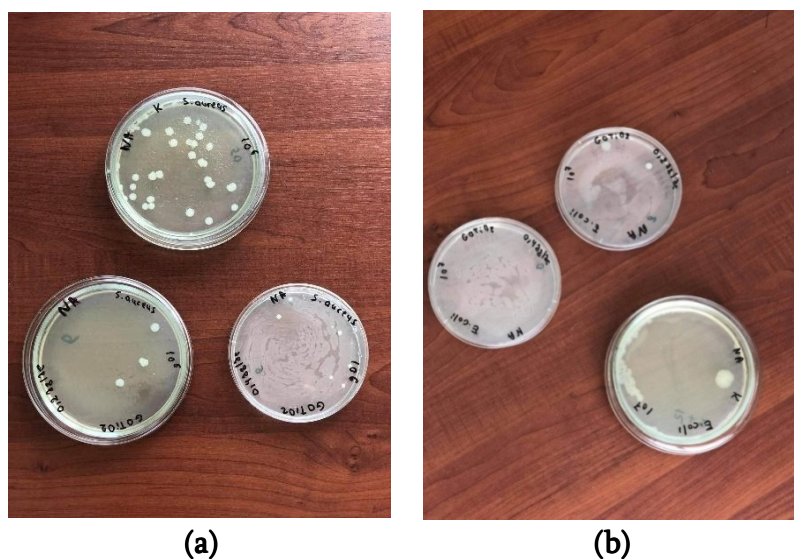


Figure 12. (a) Viable cell count of *Staphylococcus aureus* and (b) *Escherichia coli* on GO–TiO₂.

These two microorganisms were selected to understand the behavior of nanohybrids on different microbial structures such as gram-positive and gram-negative bacteria. The different susceptibilities to nanocomposites may be due to different cell wall structures and the different antibacterial mechanisms of Ag against different cells. For instance, gram-negative bacteria possess a thin peptidoglycan layer (7 – 8 nm thickness), whereas gram-positive bacteria possess a thick peptidoglycan layer (about 20 – 80 nm thickness), which is more resistant to Ag⁺ diffusion [46]. Results demonstrated that the rGO–TiO₂ fully inhibited the growth of gram-negative *Escherichia coli* and significantly reduced gram-positive *Staphylococcus aureus* (Figures 12ab).

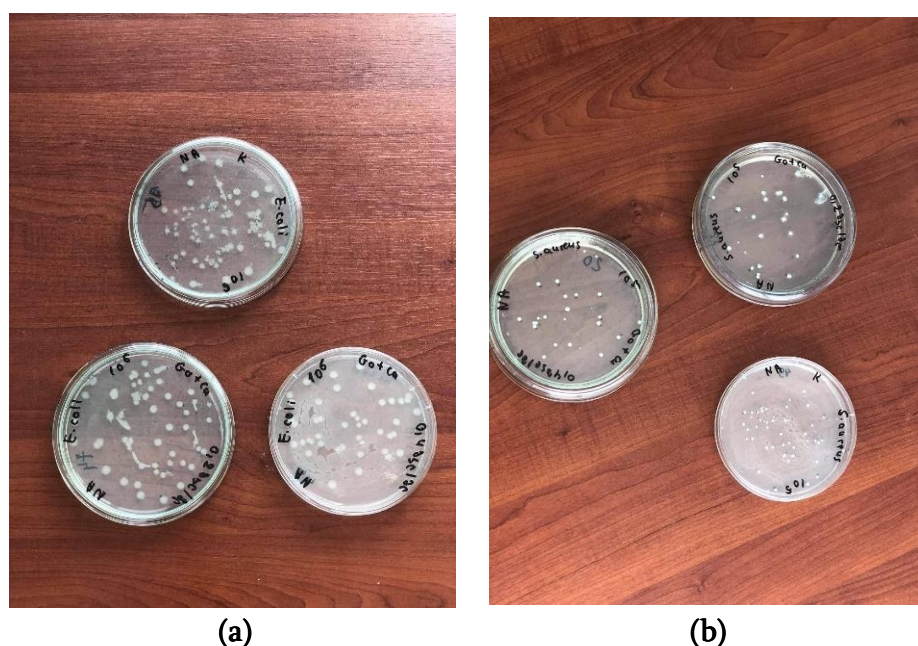


Figure 13. (a) Viable cell count of *Escherichia coli* and (b) *Staphylococcus aureus* on rGO–Cu.

A study of copper nanocomposite showed good sensitivity towards both of microorganisms (**Figures 13ab**), but in comparison with rGO-Fe₂O₃ demonstrated that Fe ions have stronger activity than Cu. Cu ions interact with phosphorus- and sulfur-containing biomolecules such as DNA and protein to distort their structures and thus disrupt biochemical processes. The prime effect of copper nanoparticles on microorganisms originates from the oxidation of metallic Cu ions which kills the cells by NP-mediated ROS generation in cells. This results in cellular lipid peroxidation, protein oxidation, and DNA degradation [47, 48].

After the screening of the antimicrobial activity, results revealed that all microorganisms that were tested were susceptible to all synthesized nanoparticles. gram-negative *Escherichia coli* was revealed to be the most sensitive microorganism and *Staphylococcus aureus* showed high resistance toward all studied nanocomposites (**Figure 14**). Many research groups believe that the main antimicrobial mechanism is the release of ions from NPs. That is Ag NPs only function as vehicles to transport and deliver Ag ions for interaction with bacteria, in which the Ag ions exerted the main antimicrobial effect. Ag ions interact with membrane proteins to change the membrane permeability. The mechanism of protein deactivation is probably dependent on the reaction of Ag ions with cysteine residues [49].

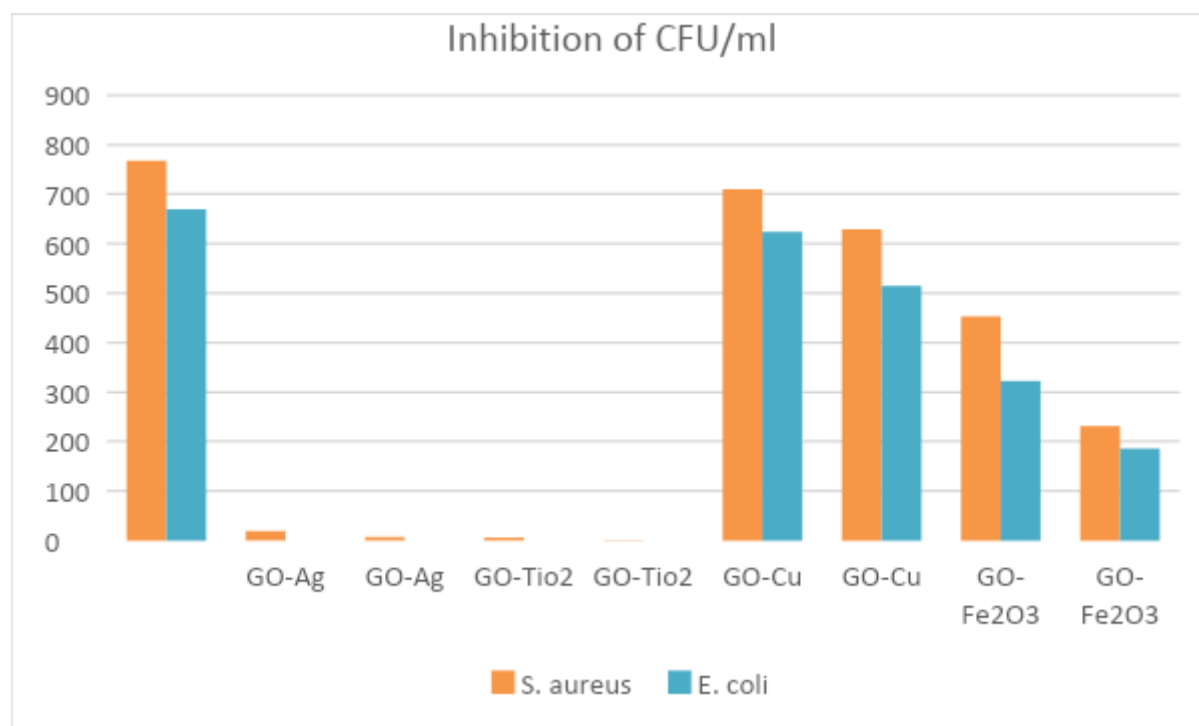


Figure 14. Antibacterial study of synthesized graphene oxide nanocomposites in different concentrations (20 and 40 µg/ml) on the test microorganisms.

The antimicrobial ability of Ag NPs and TiO₂ was found to be greater than Cu NPs, and Fe₂O₃ indicated that Ag ions are more efficient in antimicrobial activity than Cu ions. Ag NPs also show broader antimicrobial effectiveness to strains of *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, which may be due to their stronger interaction with polysaccharides and proteins on cell walls. The existence of an oxide layer on Cu NPs was proposed to be the reason that the antimicrobial capacity of Cu NPs is less than that of Ag NPs [47 – 50].

The effect of TiO₂ NPs against gram-positive bacteria was less than for gram-negative bacteria, due to the difference in membrane structures of bacteria. But was greater than Cu NPs and Fe₂O₃. TiO₂ NPs showed higher antibacterial activity, which may be explained that the

crystalline structure and the shape of TiO₂ NPs are both considered as the most important conditions that affect its antimicrobial activity. The anatase crystalline structure of TiO₂ presents its highest antimicrobial activity among other nanocomposites. The structure of anatase can produce OH· radicals in the photocatalytic reaction, which will help to eliminate the bacteria walls [51, 52].

4. Conclusions

Oxidation of powdered graphite foil wastes at low-temperature (~ 0 °C) and relatively high-temperature (~ 50 °C) similar of natural flake graphite powder oxidation process. GO is obtained by three methods: for synthesis GO to the mixture of pGFW–NaNO₃–H₂SO₄ is added with KMnO₄ (~ 0 °C, Hummers method); pGFW was also oxidized with optimized improved Hummers method, when pGFW–H₂SO₄ mixture is added at 40 – 50 °C with KMnO₄; and the method of adding concentrated H₂SO₄ at once to the pGFW–KMnO₄ mixture was used as well. GO obtained by all three methods undergoes vacuum thermal exfoliation and rGO is formed. Interaction of GO obtained from pGFW with metal nitrates and hydrolysis products of titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) forms complexes GO–AgNO₃, GO–Cu(NO₃)₂, GO–Fe(NO₃)₃, and GO–Ti(OH)_x. By vacuum thermal exfoliation of these complexes rGO–Ag, rGO–Cu–Cu₂O, rGO–Fe₂O₃, and rGO–TiO₂ composites were obtained.

XRD analysis and SEM studies have established that the grain sizes of metals and oxides in composites are in the range of 5 – 30 nm. Biocidal activities of composites have been established. Results indicate that all the nanomaterials assayed showed antibacterial activity against test cultures. Nanocomposite GO–Ag NPs and GO–TiO₂ exhibited the highest antibacterial activity against all the assayed strains; they fully inhibited the growth of *Escherichia coli* and significantly reduced *Staphylococcus aureus*. The synthesized material of rGO–Cu and rGO–Fe₂O₃ demonstrated relatively low antimicrobial activity than the other of the studied composites.

Acknowledgments

We are grateful to the staff of Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry at the Ivane Javakhishvili Tbilisi State University), Faculty of Agricultural Sciences and Biosystems Engineering and Republic Center for Structure Researches of Georgia at the Georgian Technical University for their assistance in performing this work.

References

- [1] A. K. Geim, K. S. Novoselov. The rise of graphene. Nat. Mater., 2007, 6, 183-191.
<https://doi.org/10.1038/nmat1849>
- [2] P. Blake, P. D. Brimicombe, R. R. Nair, T. J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, S. V. Morozov, H. F. Gleeson, E. W. Hill, A. K. Geim, K. S. Novoselov. Graphene based liquid crystal device. Nano Lett., 2008, 8, 1704-1708.
<https://doi.org/10.1021/nl080649i>

- [3] E-Y. Choi, T. H. Han, J. Hong, E. Kim, S. H. Lee, H. W. Kima, S. K. Kim. Noncovalent functionalization of graphene with end-functional polymers. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 1907-1912.
<https://doi.org/10.1039/b919074k>
- [4] H. Porwal, S. Grasso, M. J. Reece. Review of graphene-ceramic matrix composites. *Adv. Appl. Ceram.*, 2013, 112, 443-454.
<https://doi.org/01179/174367613X13764308970581>
- [5] F. Li, X. Jiang, J. Zhao, S. Zhang. Graphene oxide: A promising nanomaterial for energy and environmental applications. *Nano Energy*, 2015, 16, 488-515.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.07.014>
- [6] S. Ilahi, S. Saif, A. A. Chaudhry. Review on graphene oxide and its composites preparation and their use for the removal of As^{3+} and As^{5+} from water under the effect of various parameters: Application of isotherm, kinetic and thermodynamics. *Proc. Saf. Envir. Prot.*, 2018, 119, 138-163.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.07.020>
- [7] B. C. Brodie. On the atomic weight of graphite. *Phil. Trans. R. Soc.*, 1859, 149, 249-259.
<https://doi.org/10.1098/rstl.1859.0013>
- [8] L. Staudenmaier. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1898, 31, 1481-1487. – *in German*
<http://dx.doi.org/10.1002/cber.18980310237>
- [9] W. S. Hummers, R. E. Offeman. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 1339-1339.
<https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
- [10] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 228-240.
<https://doi.org/10.1039/B917103G>
- [11] J. Li, X. Zeng, T. Ren, E. Heide. The preparation of graphene oxide and its derivatives and their application in bio-tribological systems. *Lubricants*, 2014, 2, 137-161.
<https://doi.org/10.3390/lubricants2030137>
- [12] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, J. M. Tour. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 2010, 4, 4806-4814.
<https://doi.org/10.1021/nn1006368>
- [13] M. del Prado Lavin Lopez, J. L. Valverde Palomino, M. L. Sanchez Silva, A. Romero Izquierdo. Optimization of the synthesis procedures of graphene and graphite oxide In: *Recent Advances in Graphene Research*, 2016, INTECH, Ch. 5, 122-133.
<http://dx.doi.org/10.5772/63752>
- [14] Sun, L., Fugetsu, B., Mass production of graphene oxide from expanded graphite, *Mater. Lett.*, 2013, 109, 207-210.
<https://doi.org/10.3390/LUBRICANTS2030137>
- [15] H. Yang, H. Li, J. Zhai, L. Sun, H. Yu. Simple synthesis of graphene oxide using ultrasonic cleaner from expanded graphite. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, 53, 17878-17883.
<https://doi.org/10.1021/ie503586v>

- [16] N. I. Kovtyukhova, P. J. Ollivier, B. R. Martin, T. E. Mallouk, S. A. Chizhik, E. V. Buzaneva, A. D. Gorchinskiy. Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations. *Chem. Mater.*, 1999, 11, 771–778.
<http://dx.doi.org/10.1021/cm981085u>
- [17] L. Peng, Z. Xu, Z. Liu, Y. Wei, H. Sun, Z. Li, X. Zhao, C. Gao. An iron-based green approach to 1-h production of single-layer graphene oxide. *Nat. Commun.*, 2015, 6, 5716(1–9).
<https://doi.org/10.1038/ncomms6716>
- [18] W. Rem, H. M. Cheng. The global growth of graphene. *Nat. Nanotechnol.*, 2014, 9, 726–730.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2014.229>
- [19] R. Muzyka, M. Kwoka, L. Smedowski, N. Diez, G. Gryglewicz. Characterization of graphite oxide and reduced graphene oxide obtained from different graphite precursors and oxidized by different methods using Raman spectroscopy. *Materials*, 2017, 32, 15–20.
<https://doi.org/10.3390/ma11071050>
- [20] A. M. Dimiev, S. Eigler. *Graphene Oxide: Fundamentals and Applications*, 2016, Chichester, John Wiley.
ISBN: 978-1-119-06940-9
- [21] X. Hu, Y. Yu, J. Zhou, L. Song. Effect of graphite precursor on oxidation degree, hydrophilicity and microstructure of graphene oxide. *Nano Brief Rep. Rev.*, 2014, 9, 1450037(1–8).
<https://doi.org/10.1142/S1793292014500374>
- [22] A. Kaniyoor, T. T. Baby, S. Ramaprabhu. Graphene synthesis via hydrogen induced low-temperature exfoliation of graphite oxide. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 8467–8469.
<https://doi.org/10.1039/C0JM01876G>
- [23] N. G. Barbakadze, V. G. Tsitsishvili, T. V. Korkia, Z. G. Amiridze, N. V. Jalabadze, R. V. Chedia. Synthesis of graphene oxide and reduced graphene oxide from industrial graphite foil wastes. *Eur. Chem. Bull.*, 2018, 7, 329–333.
<https://doi.org/10.1762/ecb.2018.7.329-333>
- [24] T. Dundua, V. Ugrehelidze, L. Nadaraia, N. Nonikashvili, V. Gabunia, M. Japaridze, N. Barbakadze, R. Chedia. Oxidation and exfoliation of powdered graphite foil and its wastes: Preparation of graphene and its oxides. In: *Advanced Materials, Polymers, and Composites* (Eds. O. V. Mukbaniani, T. Tatrishvili, M. J. M. Abadie). 2021, New York, Apple Academic Press, 93–110.
ISBN: 9781003105015.
<https://www.appleacademicpress.com>
- [25] www.mersen.com
<http://www.toyotanso.com/index.html>
<http://www.geegraphite.com/>
<https://www.canadacarbon.com/>
<https://sealwiz.com/>
<https://www.graflex.ru/contacts/>
- [26] S. Gambhir, R. Jalili, D. L. Officer, G. G. Wallace. Chemically converted graphene: Scalable chemistries to enable processing and fabrication. *NPG Asia Mater.*, 2015, 7, e186(1–15).

- <https://doi.org/10.1038/am.2015.47>
- [27] M. T. H. Aunkor, I. M. Mahbubul. R. Saidur, H. S. C. Metselaar. The green reduction of graphene oxide, *RSC Adv.*, 2016, 6, 27807-27828.
<https://doi.org/10.1039/C6RA03189G>
- [28] S. Stankovich, D. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, B. T. Nguyen, R. S. Ruoff. Synthesis of Graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 2007, 45, 1558-1565.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>
- [29] C. Botas, A. M. Perez-Mas, P. Alvarez, R. Santamaria, M. Granda, C. Blanco, R. Menedez. Optimization of the size and yield of graphene oxide sheets in the exfoliation step. *Carbon.*, 2013, 63, 562-592.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.06.096>
- [30] S. N. Alam, N. Sharma, L. Kumar. Synthesis of graphene oxide (GO) by modified Hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rGO). *Graphene*, 2017, 6, 1-18.
<https://doi.org/10.4236/graphene.2017.61001>
- [31] L. Nadaraia, T. Dundua, N. Gamkrelidze, V. Tsitsishvili, N. Barbakadze, R. Chedia. Graphite foil waste to graphene: New carbon precursors for synthesis of graphene and its oxides. *Key Eng. Mater.*, 2021, 891, 68-74.
<https://www.scientific.net/KEM.891.68>
- [32] O. Akhavan, E. Ghaderi. Toxicity of graphene and graphene oxide nanowalls against bacteria. *ACS Nano.*, 2010, 4, 5731-5736.
<https://doi.org/10.1021/nn101390x>
- [33] J. Sun, X. Qu. Antibacterial applications of graphene-based nanomaterials: Recent achievements and challenges. *Adv. Drug. Deliv. Rev.*, 2016, 105, 176-189.
<https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.04.009>
- [34] A. K. Singh. Engineered Nanoparticles. Structure, Properties and Mechanisms of Toxicity, 2016, London, Academic Press.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801406-6.00002-9>
- [35] X. Chen, D. Meng, B. Wang, B.-W. Li, W. Li, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff. Rapid thermal decomposition of confined graphene oxide films in air. *Carbon*, 2016, 101, 71-76.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2016.01.075>
- [36] H. B. Zhang, J. W. Wang, Q. Yan, W. G. Zheng, C. Chen, Z. Z. Yu. Vacuum-assisted synthesis of graphene from thermal exfoliation and reduction of graphite oxide. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 5392-5397.
<https://doi.org/10.1039/C1JM10099H>
- [37] X. Li, H. Billie, Y. Zhang, L. K. Chiew, L. L. Yee, S. G. Suyin, J. Thangalazhy-Gopakumar, S. Rigby. Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. *J. Taiwan. Inst. Chem. Eng.*, 2019, 98, 163-180.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.10.028>
- [38] M. Z. Aline, U. K. Latif, G. H. da Silva, C. A. Ospina, O. L. Alves, V. L. de Castro, D. Martinez, T. Stefani. Graphene oxide-silver nanoparticle hybrid material: an integrated nanosafety study in zebra fish embryos. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2021, 209, 111776(1-14).

- <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111776>
- [39] R. F. Gouvea, E. M. del Aguila, V. M. F. Paschoalin, C. T. Andrade. Extruded hybrids based on poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxy valerate) and reduced graphene oxide composite for active food packaging. Food Packaging Shelf Life, 2018, 16, 77–85.
<https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2018.02.002>
- [40] A. Jacobs, G. Renaudina, C. Forestier, J. Nedelec, S. Descamps. Biological properties of copper-doped biomaterials for orthopedic applications: A review of antibacterial, angiogenic and osteogenic aspects. Acta Biomater., 2020, 117, 21–39.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.09.044>
- [41] M. Goncalves, J. Pereira, J. Matos, H. Vasconcelos. Photonic band gap and bactericide performance of amorphous sol–gel titania: An alternative to crystalline TiO₂. Molecules, 2018, 23, 1677–1681.
<https://doi.org/10.3390/molecules23071677>
- [42] C. Carlson, S. M. Hussain, A. M. Schrand, L. K. Braydich–Stolle, K. L. Hess, R. L. Jones, J. J. Schlager. Unique cellular interaction of silver nanoparticles: Size-dependent generation of reactive oxygen species. J. Phys. Chem. B, 2008, 112, 13608–13619.
<https://doi.org/10.1021/jp712087m>
- [43] R. Jung, Y. Kim, H. S. Kim, H. J. Jin. Antimicrobial properties of hydrated cellulose membranes with silver nanoparticles. J. Biomater. Sci. Polym. Ed., 2009, 20, 311–324.
<https://doi.org/10.1016/j.jcws.2011.04.001>
- [44] P. Dallas, V. K. Sharma, R. Zboril. Silver polymeric nanocomposites as advanced antimicrobial agents: Classification, synthetic paths, applications, and perspectives. Adv. Colloid Interface Sci., 2011, 166, 119–135.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.05.008>
- [45] F. Mohanty, S. K. Swain. Silver nanoparticles decorated polyethylmethacrylate/graphene oxide composite: As packaging material. Polym. Compos., 2018, 40, E1199–E1207.
<https://doi.org/10.1002/pc.24944>
- [46] M. A. Perez–Diaz, L. Boegli, G. James, C. Velasquillo, R. Sanchez–Sanchez, R. E. Martinez–Martinez, G. A. Martinez–Castanon, F. Martinez–Gutierrez. Silver nanoparticles with antimicrobial activities against *Streptococcus mutans* and their cytotoxic effect. Mater. Sci. Eng. C, 2015, 55, 360–366.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.05.036>
- [47] P. Kumar, A. G. Nene, S. Punia, M. Kumar, Z. Abbas, F. Thakral, H. S. Tuli. Synthesis, characterization and antibacterial activity of CuO nanoparticles. Int. J. Appl. Pharm., 2020, 12, 17–20.
<http://dx.doi.org/10.22159/ijap.2020v12i1.36271>
- [48] N. G. Mbewana–Ntshanka, M. J. Moloto, P. K. Mubiayi. Antimicrobial activity of the synthesized of copper chalcogenide nanoparticles. J. Nanotechnol., 2021, 2021, 6675145(1–14).
<https://doi.org/10.1155/2021/6675145>
- [49] X. Fan, L. Yahia, E. Sacher. Antimicrobial properties of the Ag, Cu nanoparticle system. Biology, 2021, 10, 137(1–37).
<https://doi.org/10.3390/biology10020137>

- [50] R. A. Rather, R. K. Sarwara, N. Das, B. Pal. Impact of reducing and capping agents on carbohydrates for the growth of Ag and Cu nanostructures and their antibacterial activities. *Particuology*, 2019, 43, 219-226.
<https://doi.org/10.1016/j.partic.2018.01.004>
- [51] K. S. Khashan, G. M. Sulaiman, F. A. Abdulameer, S. Albukhaty, M. A. Ibrahim, T. Al-Muhimeed, A. A. Al-Obaid. Antibacterial activity of TiO₂ nanoparticles prepared by one-step laser ablation in liquid. *Appl. Sci.*, 2021, 11, 4623(1-12).
<https://doi.org/10.3390/app11104623>
- [52] D. Ziental, B. Czarczynska-Goslinska, D. T. Mlynarczyk, A. Glowacka-Sobotta, B. Stanisz, T. Goslinski, L. Sobotta. Titanium dioxide nanoparticles: Prospects and applications in medicine. *Nanomaterials*, 2020, 10, 2, 387(1-31).
<https://doi.org/10.3390/nano10020387>

GOLD NANOPARTICLES MEDIATED TUNING OF THERMO-OPTICAL PARAMETERS IN GOLD NANOPARTICLES DOPED CHOLESTERIC LIQUID CRYSTAL NANOCOMPOSITE

G. Petriashvili¹, L. Devadze¹, Ts. Zurabishvili¹, N. Sepashvili¹,
A. Chirakadze^{1,2}, T. Bukia¹, J. Markhulia¹, M. Areshidze¹,
L. Sharashidze¹, Sh. Akhobadze¹, E. Arveladze¹, G. Sanikidze¹

¹Georgian Technical University
Vladimer Chavchanidze Institute of Cybernetics
Tbilisi, Georgia

g.petriashvili@yahoo.co.uk
devadze2005@yahoo.com
janomarkhulia@gmail.com

²Georgian Technical University
Engineering Physics Department
Tbilisi, Georgia
achikochirakadze@gmail.com

Accepted August 4, 2021

Abstract

Systems of nanoparticles (NPs) dispersed in liquid crystals (LCs) have attracted attention for the possible development of novel materials based on the controlled assembly of the NPs. There is investigated the formation of free-standing nanocomposites formed by the co-assembly of gold nanoparticles (GNPs) in the cholesteric liquid crystal (CLC) structures. It is found that increasing the concentration of GNPs in the CLC-mixture causes a significant modification of CLC structure and tuning of selective reflection band (SRB) over the optical spectrum. Furthermore, it is demonstrated that a light emission in the luminescent dye-doped CLC/GNPs-nanostructure can be increased dramatically when doped with a certain quantity of GNPs. The pumping laser beam onto the CLC/GNPs-nanostructure causes a temperature increase of this nanocomposite followed by SRB shifting of and spectral tuning of the stimulated laser emission lines from CLC/GNPs-nanocomposite.

Introduction

The new species of artificial composite substances often referred to as “metamaterials” have enormous potential for use in modern areas of science and technology. Especially noteworthy are the structures with nano-dimensions – nanoparticles (NPs) – which have unique optical and electro-optical properties and which differ significantly from the volumetric states created by the same substances.

It was found that the optical properties of metal nanoparticles (MNPs) depend mainly on their surface-plasmon resonance, where the term plasmon defines the collective oscillation of free electrons of MNPs. Surface plasmons can cause light absorption, scattering, and local field enhancement if there is an exciting light field. The plasmon resonance peak and the width of this peak are known to be sensitive to the size and shape of the MNPs, the type of metal, and the environment in which the NPs are placed.

Plasmonic MNPs have played a key role in this explosion of interest due to their capability of confining electromagnetic radiation at the nanoscale by exploiting a phenomenon called localized plasmonic resonance.

The noble metal NPs, gold and silver, exhibit particle plasmon resonances in the visible wavelength range [1]. Among MNPs, the study of gold nanoparticles (GNPs) has a special place because they have very interesting and attractive properties such as their organized distribution in different structures, electrical, magnetic, thermal and optical properties depending on the size, shape, concentration, etc. Driven by the utilization of these fascinating optical properties, GNPs have become one of the most remarkable areas of modern nanoscience and nanotechnology [2, 3].

As is known, NPs can be incorporated into a variety of substances, such as metals, semiconductors, nuclear-membrane composites and organic polymers [4, 5]. Under this framework, research into micro/nano-scale colloids dispersed in liquid crystals (LCs) has facilitated enormous interest due to their potential scientific and technological relevance. The LCs form from organic compounds and are represented as the phase of condition between the solid and liquid states of a matter (**Figure 1**). For instance, a LC may flow like a liquid, but its molecules may be oriented in a crystal-like way. The LCs are characterized by the combination of partial ordering leading to anisotropic physical properties and fluidity, which allows control of molecular alignment by external stimuli such as temperature, light, magnetic, electric and acoustic fields, the influence of surfaces as well.

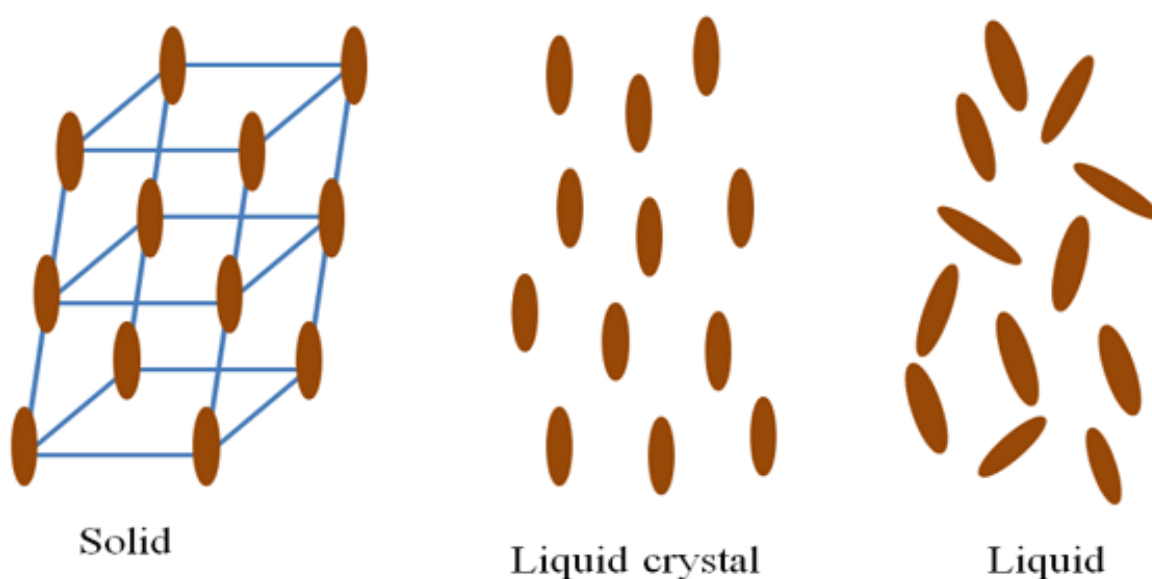


Figure 1. Solid, LC, and liquid states of matter.

And the greatest advantage of NPs-doped LCs is the rearrangement and management of the electro-optical and photo-optical properties of the NPs, which are fully consistent with the

functional and structural labyrinth of the LCs. Experiments over the years have shown that NPs-coated LCs are distinguished by such electrical and photo-optical properties as enhanced photo-luminescence, reduced conduction voltages, fast reaction time and spontaneous vertical orientation of LCs. All this leads to the use of these substances in stimulated-response systems [6 – 15].

Helical assemblies of NPs that combine a helical topology with the unique properties of NPs have been a research focus due to their applications in information storage, terahertz chiralplasmonic and biosensing [16]. It has been found that the properties of NPs-doped materials are significantly different from those of the host matrix [17 – 19].

The cholesteric liquid crystal (CLC) phase is a nematic phase with a self-organized periodical helical arrangement that acts as a one-dimensional periodic structure [20]. The spiral, supramolecular structure of the CLC determines its many unique properties. When the helical pitch (period) coincides with the wavelength of the incident light, the distributed optical feedback gives selective reflectance and giant optical activity. Along the helical axis, the director is continuously rotated, which results in a twisted birefringent medium.

In CLCs the period of the structure is equal to half the pitch P of the helix, and for light propagating along the helical axes,

$$P_0 = \lambda_0 / n,$$

where λ_0 is the wavelength of the maximum reflection or the middle of the selective reflection band (SRB) and n is the average of the refractive indices defined as

$$n = (n_E + n_O) / 2,$$

where the extraordinary and ordinary indices of refraction are denoted by n_E and n_O , respectively. The full width at half maximum of the SRB equals to

$$\Delta\lambda = P_0 \Delta n,$$

where λ is the wavelength and

$$\Delta n = n_E - n_O$$

is the birefringence of a nematic layer perpendicular to the helix axis.

In this work, we have prepared a nanocomposite consisting of GNPs doped in a CLC-matrix and have shown that the GNPs can be dispersed in large quantities to the CLCs without the destruction of their structure. Besides, using the CLC doped with GNPs and luminescent dye, we have obtained a non-intrusive and controlled tuning of SRB of the CLC and demonstrated the enhancement and tuning of laser emissions from CLC/GNPs nanocomposite stimulated by the GNPs.

Materials and sample preparation

To prepare GNPs dispersed CLC nanocomposite, as the nematic host, it was chosen BL-090 ($\Delta n = 0.27$ at $\lambda = 589$ nm and temperature $T = 20^\circ\text{C}$). And as the optically active dopant was chosen MLC-6248 with HTP (Helical Twisting Power) of $11.3 \mu\text{m}^{-1}$. Both materials are available from Merck. As the nanomaterial, we used dodecylthiol functionalized GNPs, 10 nm, with the maximum of surface plasmon absorption at 520 nm (**Figure 2**) and to produce the desired output laser emission, a luminescent dye Nile red (NR) was used, both from Sigma–Aldrich (**Figure 3**).

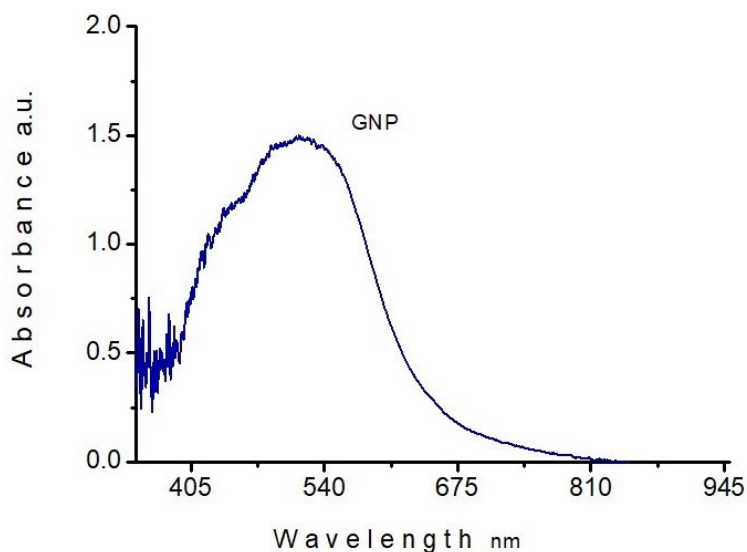


Figure 2. Surface plasmon absorption spectrum of 10 nm size GNPs.

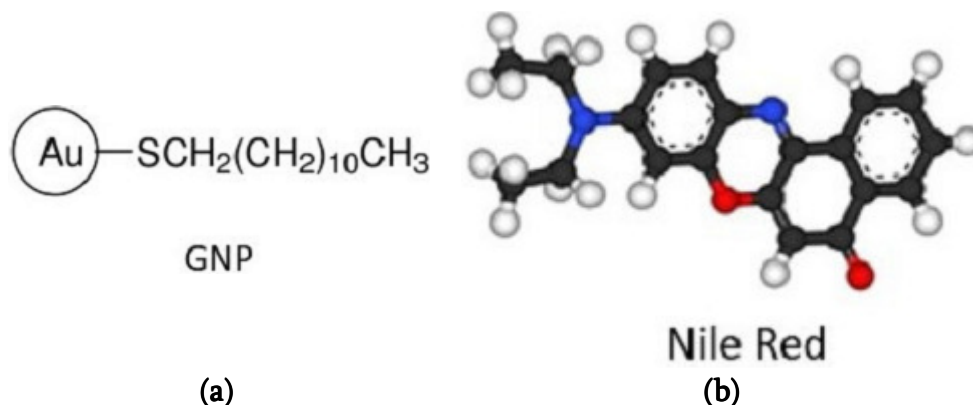


Figure 3. Structural formulas of (a) GNP and (b) luminescent dye Nile red.

The CLC/GNPs nanocomposite was prepared by doping capped GNPs into CLC at the isotropic phase. The use of capped GNPs is very significant as the capping procedure controls the miscibility of GNPs into CLC, prohibits GNPs agglomeration in CLC, and maintains the long-lasting stability of CLC/GNP nanocomposite. The GNPs doped CLC mixture was prepared using BL-090, MLC-6248 and GNPs with the following concentrations in weight: [69.5%BL-090+30.5%MLC-6248]+X%GNPs, where X is the different concentration of GNPs doped in CLC mixture.

To investigate its thermo-optical properties, the CLC/GNPs nanocomposite was confined in a cell prepared with two glass plates. The spacing between the plates was set to 12 μm using the Mylar films. The surfaces of glass substrates were coated with Sigma-Aldrich PVA (PolyVinyl Alcohol). PVA was prepared in water at a concentration of 0.5% in weight. Thin layers of the PVA were deposited by spin-coating on glasses and rubbed to obtain planar alignment of the CLC material.

The samples were pumped with 7 ns pulses at 532 nm from a frequency-doubled Q-switched YAG:Nd (Yttrium Aluminum Garnet doped with Nd) laser. As the imaging-based technique was involved polarized optical and fluorescence microscopes equipped with high-resolution CCD (Charge-Coupled Device) cameras. A hot stage with 0.1°C accuracies was used to control the cell temperature. As the unpolarized and incoherent light source a conventional

4 W quartz tungsten-halogen (QTH) lamp equipped with a collimating lens was used. The optical properties of the mixtures absorption, luminescence and reflection spectra, as the function of GNPs concentration and temperature, were investigated with a fiber-coupled spectrometer (Avantes, AvaSpec-2048) having 1 nm resolution.

GNPs concentration controlled tuning of SRB in CLC

The starting point of the experiment was to check how the system of CLC/GNPs evolves by gradually increasing the GNPs concentration in the CLC matrix. To obtain the CLC/GNPs nanocomposites next a mounts of GNPs material was added to the CLC mixture:

1. [69.5%BL-090+30.5%MLC-6248]+0%GNPs;
2. [69.5%BL-090+30.5%MLC-6248]+1%GNPs;
3. [69.5%BL-090+30.5%MLC-6248]+4%GNPs;
4. [69.5%BL-090+30.5%MLC-6248]+8%GNPs; and
5. [69.5%BL-090+30.5%MLC-6248]+12%GNPs.

The as-prepared solutions were vigorously stirred at 600 rpm for 12 h at room temperature to avoid aggregation and obtain homogeneous solutions. The GNPs conjugates were stable towards aggregation and under irradiation with visible blue, green and red lights. Using the spectrometer, we found that the positions of the SRBs of the doped mixtures are red-shifted by 160 nm to that of the pure CLC with $\lambda = 550$ nm, and the shift was approximately proportional to the GNPs concentration (**Figure 4**). However, it looks like a concentration threshold exists (about 13 – 14 wt.%), above which the CLC/GNPs nanocomposite contained in the optical cell does not show the selective reflection typical of CLC materials.

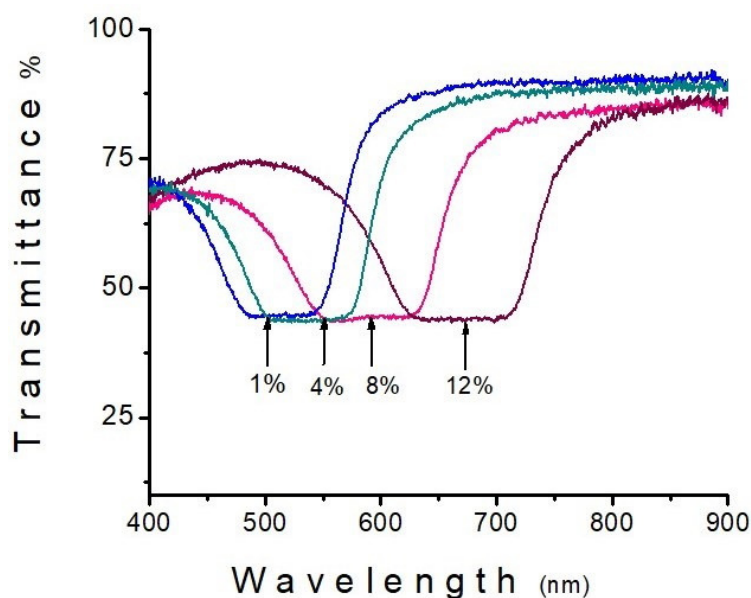


Figure 4. Tuning of SRB stimulated by varying of GNPs concentration in CLC/GNPs nanocomposite.

It is important to note that GNPs not just decorate the CLC structure, but are strongly conjugated with the CLC molecules experiencing specific interactions and create a novel helical structure with a larger pitch controlled by the concentration of GNPs. When a certain amount

of GNPs is doped in the CLC, the high field close to the GNPs can align individual CLC molecules surrounding the particles, forming the pseudo-CLC domains, where anisotropically shaped molecules exhibit short-range orientational order defined by a local director (**Figure 5**).

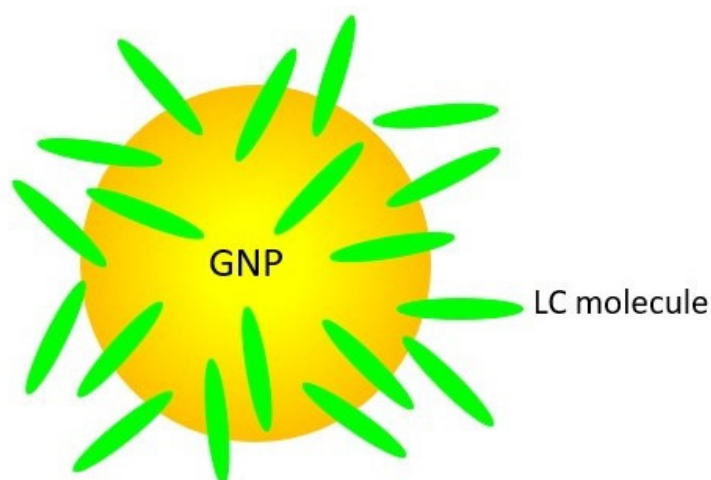


Figure 5. Schematic representation of NP-induced elastic distortions of liquid crystal molecules.

Using the polarized optical microscope we found that the GNPs have spatially self-assembled into the oily streaks of the disclination network of the CLC. The self-assembly of the GNPs into the defects is driven by the reduction of elastic free energy costs resulting from the stabilization of the CLC structure, which is in accordance with a minimum of energy condition associated with trapping of GNPs in a favorable area.

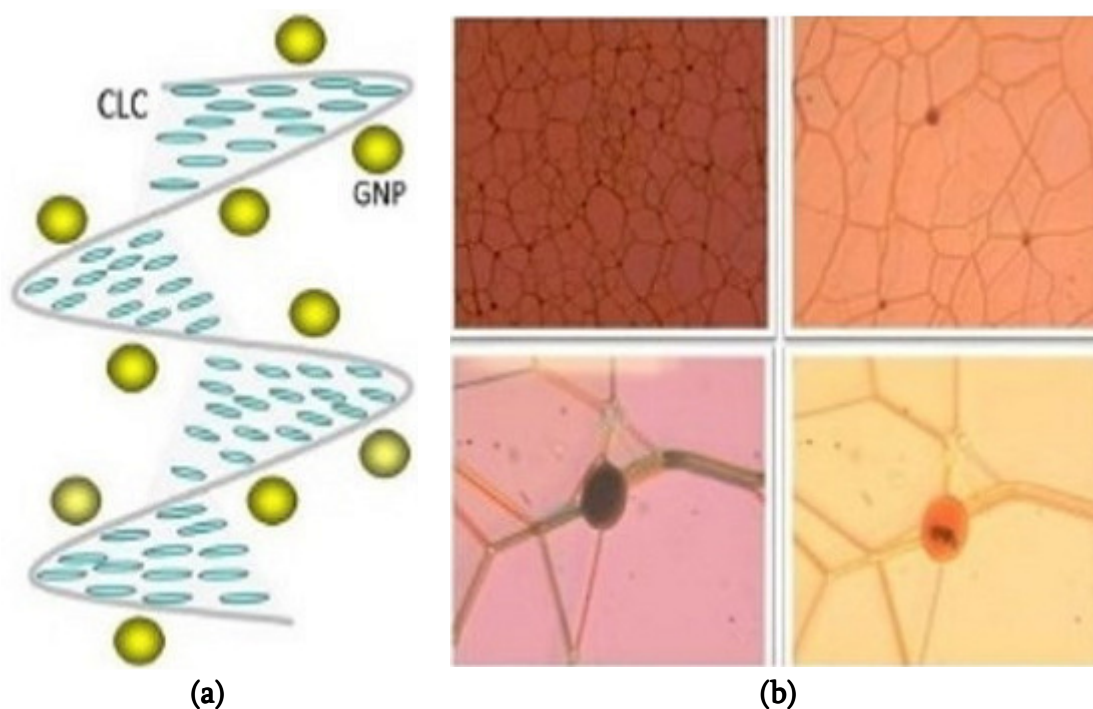


Figure 6. Patterned GNPs in CLC structure: (a) schematic representation and (b) polarized optical microscopic image of clustered GNPs inside CLC disclination network.

In this scenario, CLC acts as the 1D photonic structure stimulating the cooperative 1D self-assembly of GNPs into twisted helices (**Figure 6**).

In **Figure 7**, it is shown the image of CLC/GNPs nanocomposite with different concentrations of GNPs. In particular, **Figure 7a** displays 4%GNPs in weight dispersed in CLC structure, while **Figures 7b** and **7c** display the cases of 8 and 12% of GNPs concentrations in CLC, respectively.

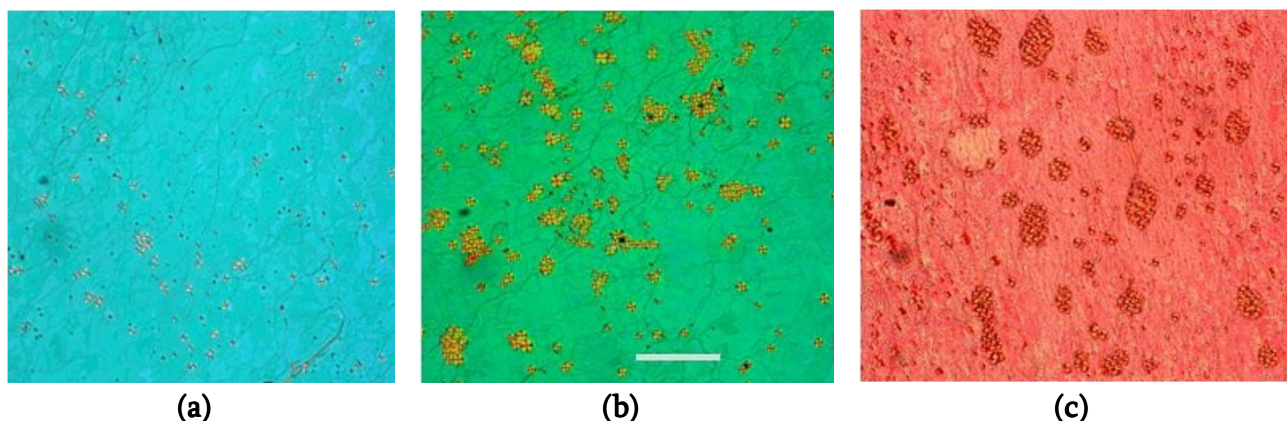


Figure 7. Optical polarized microscopic images of GNPs dispersed in CLC mixture with different concentration in weight: (a) 4%, (b) 8% and (c) 12%. Scale bar is 20 μm .

The introduction of GNPs in high concentrations in CLC will allow us to produce the LC structures based nanocomposites of different types and properties, which will significantly expand their areas of practical application.

The main results of the proposed research are:

- (a) We have used a CLC as a host matrix, the period of SRB of which is located in the visible range of the optical spectrum and have continuously rearranged this period over the large spectral area; and
- (b) Based on the innovative method developed by us, we have carried out an extremely large number of GNPs (their share is of $\sim 12\%$) in CLC structures, so as not to aggregate (cluster) GNPs.

All this allows us to prepare qualitatively new types of nanocomposites and by varying the sizes, shapes, concentrations, positions and distances of GNPs it is possible obtain the appropriate structures to perform the set tasks.

Light-to-heat conversion in CLC/GNPs nanocomposite

GNPs can efficiently release heat under optical excitation conversion, which eventually is dissipated in the CLC environment through thermal convection.

Here we focus on the visualization of the optical energy conversion to heat caused in CLC/GNPs nanocomposite. When excited with a laser beam, the laser electric field strongly drives charge mobile carriers inside the GNPs, and the energy gained by the carrier turns into heat. Heat generation becomes especially strong in the regime of plasmon resonance [21]. The GNPs temperature may rise significantly and the heat can propagate to the surrounding medium.

In our method, the temperature surrounding the nanoparticles can be estimated by monitoring the spectral shift of the selective reflection peak of a CLC. As noted above, heat generation becomes especially strong in the case of plasmon resonance.

In the absence of phase transformations in the system, temperature field distribution around optically stimulated NPs is described by the standard heat transfer or the thermal diffusion equation:

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}) C(\mathbf{r}) = \partial T(\mathbf{r}, t) / \partial t = \\ = \Delta K(\mathbf{r}) \Delta T(\mathbf{r}, t) + Q(\mathbf{r}, t), \end{aligned}$$

where \mathbf{r} and t are space current point radius-vector and time current moment, respectively. $T(\mathbf{r}, t)$ is the local temperature; and the material parameters $P(\mathbf{r})$, $C(\mathbf{r})$ and $K(\mathbf{r})$ are mass density, specific heat, and thermal conductivity, respectively. As for the function $Q(\mathbf{r}, t)$, it represents an energy source coming from light dissipation in nanoparticles:

$$Q(\mathbf{r}, t) = J(\mathbf{r}, t) E(\mathbf{r}, t),$$

where, $J(\mathbf{r}, t)$ is the current density and $E(\mathbf{r}, t)$ is the stimulating electric field in the system.

The heating effect can be strongly enhanced in the presence of a number of NPs. The accumulative effect comes from the addition of heat fluxes generated by single NPs and is described by the above stated thermal diffusion equation. The energy source in this equation should be written as a sum over all NPs:

$$Q(\mathbf{r}, t) = \sum_k Q_k(\mathbf{r}, t),$$

where $Q_k(\mathbf{r}, t)$ describes heat generation by the k -NP. The more NPs, the stronger the temperature increases that appears in the system.

GNPs stimulated tuning of SRB and laser lines in CLC/GNPs nanocomposite

In this section of the experiments, we have prepared and investigated the CLC/GNPs nanocomposite which acts as a thermo-chromic material with such improved parameters as temperature-controlled fine-tuning of SRB and laser emission upon the wide range of the optical spectrum.

To demonstrate the temperature-dependent tunable lasing from a CLC/GNP mixture, we used a [69.5%BL-090+30.5%MLC-6248]+12%GNPs nanocomposite doped with fluorescent NR. The optical cell was prepared and filled with CLC/GNPs/NR nanocomposite according to the above-mentioned procedures.

In **Figure 8**, there is shown a schematic of the experimental setup. The light emerging from the pumping laser propagates through the optical lens focusing the pumping beam into a spot with a diameter of 300 μm , which causes the local heating of CLC/GNPs nanocomposite and stimulating the spectral tuning of SRB of CLC structure.

On the other hand, the pumping beam stimulates the emission of laser lines from CLC/GNPs nanocomposite, which are shifted according to the tuning of SRBs of the CLC structure.

The spectral analysis is performed using a spectrometer.

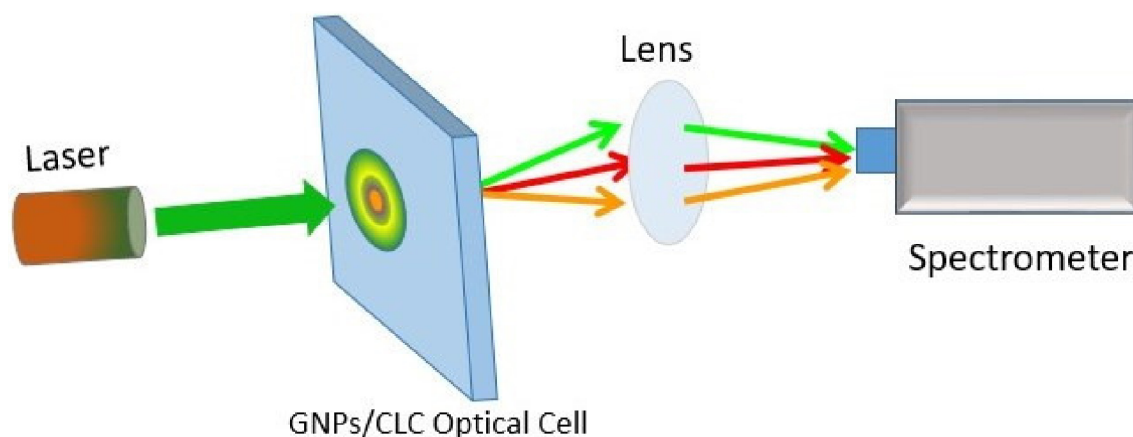


Figure 8. Schematic of experimental setup displays laser emission lines of CLC/GNPs nanocomposite pumped by 532 nm solid-state YAG:Nd laser.

The lasing performance of the samples was examined under optical excitation using a frequency-doubled pulsed YAG:Nd laser with a wavelength of 532 nm. The pulse duration was 8 ns with repetition rate of 10 Hz. A lens with 10 cm focal length was used to focus the emitted laser beams on the spectrometer.

Figure 9a shows a laser stimulated temperature-dependent tuning of SRB of CLC mixture, and **Figure 9b** demonstrates the laser line tuning from CLC/GNPs nanocomposite. Laser emissions were recorded at 629, 630, 594 and 579 nm, sequentially, which corresponds to the laser wavelength tuning range of about 51 nm.

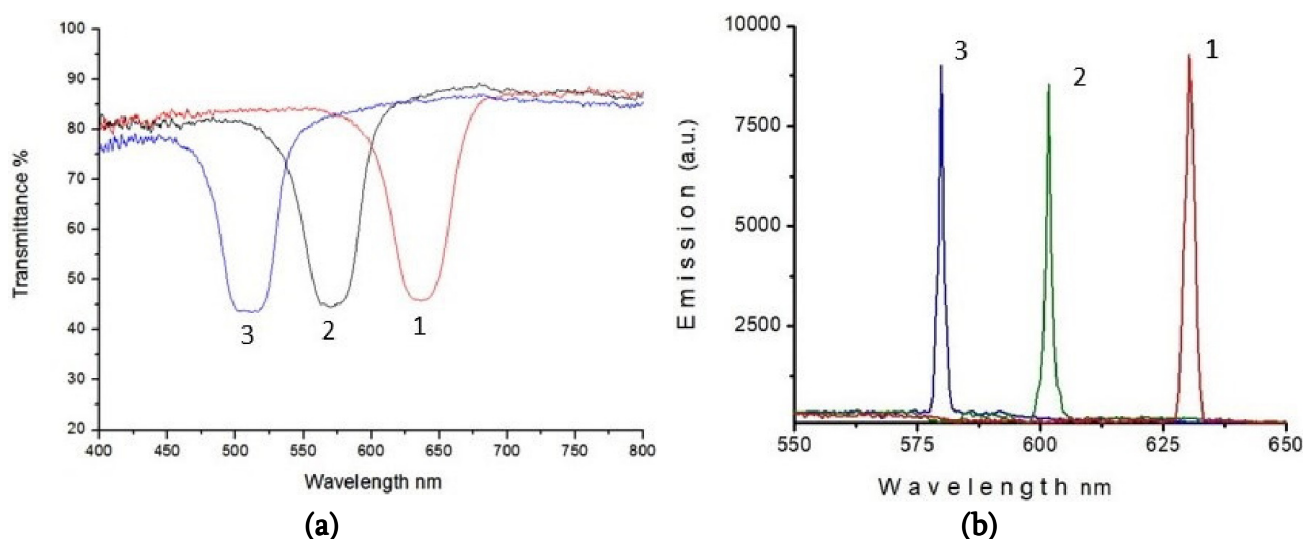


Figure 9. Temperature-dependent shift of SRB together with effects of lasing tuning of emission wavelength.

GNPs stimulated light intensity enhancement in CLC/GNPs nanocomposite

Light incident on the GNPs induces the localized surface plasmon resonance (SPR), which stimulates the enhancement of the electromagnetic field on the GNPs surfaces.

Depending on the geometry of the absorbing materials (size, thickness, shape, etc.) and the coupling distance, the effect on the SPR can go from plasmon enhancement to complete quenching [22]. Here we show that when the GNPs surface SPR wavelength coincides with the wavelength of the excitation light source, the large optical fields provided by surface plasmons increase the fluorescence intensity of dye molecules by enhancing the molecular excitation rate.

Besides, we have observed a strong laser emission stimulated by GNPs. Two composites were prepared: one is the mixtures of CLC doped with 0.5% NR, and the other one is the CLC/GNPs nanocomposite doped with 0.5%NR:

1. [69.5%BL-090+30.5%MLC-6248]+0.5%NR; and
2. [69.5%BL-090+30.5%MLC-6248+4.0% GNPs]+0.5%NR.

A fluorescent microscope was used to examine the CLC/GNPs nanocomposites at a microscale. We note that under the experimental conditions an excitation wavelength of 532 nm coincides with the SPR peak of GNPs.

To investigate the light amplification stimulated by GNPs, we prepared two samples. The first one consists of CLC/NR composite, and the second one consists of CLC/GNPs/NR nanocomposite. Both samples were examined using a fluorescence microscope and then compared the images. A sample containing GNPs emits light much stronger than a sample that does not contain GNPs.

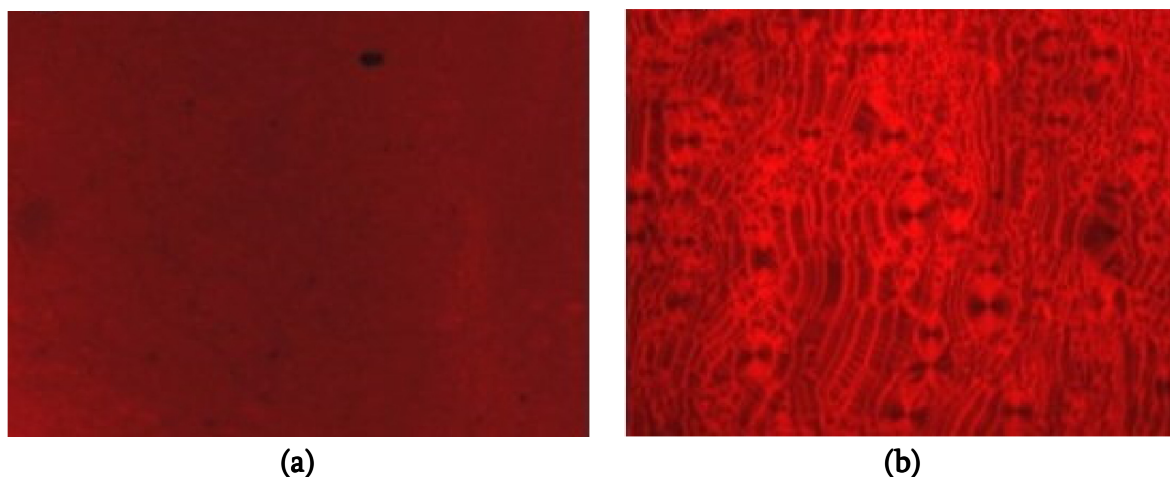


Figure 10. Fluorescent microscopic images of (a) [69.5%BL-090+30.5%MLC-6248]+0.5%NR and (b) [69.5%BL-090 +30.5%MLC-6248 +4.0%GNPs] +0.5%NR composites.

Figure 10 shows the images of CLC/NR and CLC/GNPs/NR composites taken with fluorescence microscope: **Figure 10a** – the intensity of the light emitted by the CLC/NR composition and **Figure 10b** – the intensity of the light emitted by the CLC/GNPs/NR nanocomposite. First, the samples were irradiated from a QTH lamp equipped with a collimating lens and then samples were irradiated from pumped YAG:Nd laser.

As shown in **Figure 11a**, the fluorescence intensity emitted from 69.5%BL-090+30.5%MLC-6248+4.0%GNPs]+0.5%NR sample is stronger than the fluorescence intensity emitted from 69.5%BL-090+30.5%MLC-6248+0.5%NR sample. After that, composites were irradiated with YAG:Nd laser and was stimulated the laser emission in both samples. Here, too, the laser line emitted from CLC/GNPs/NR nanocomposite is much more intense than the laser line emitted from CLC/NR composite (**Figure 11b**).

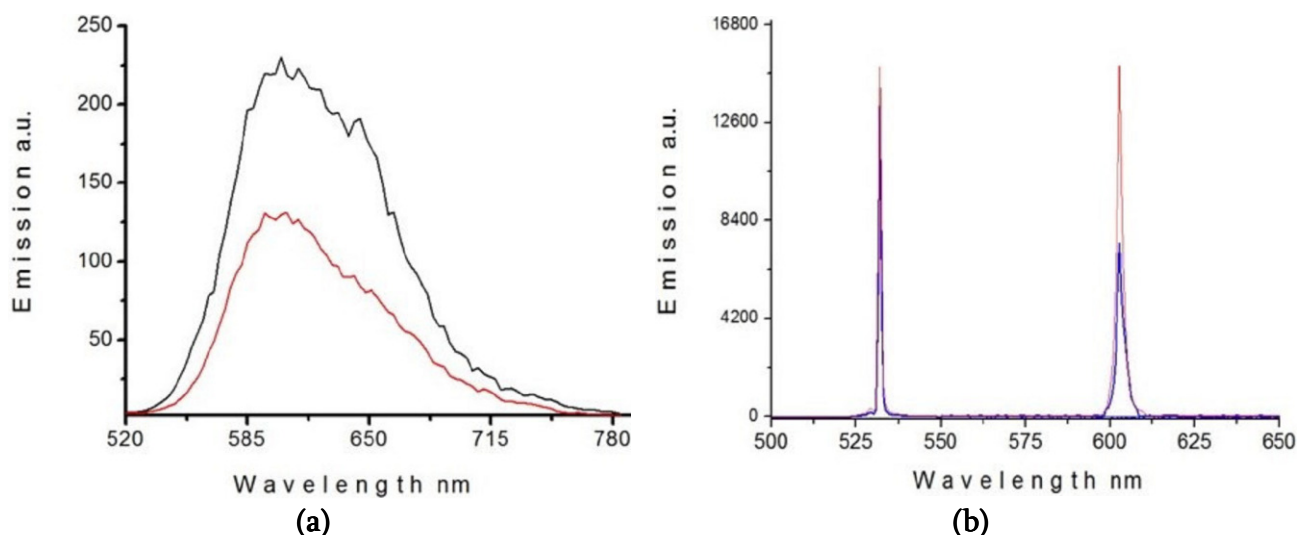


Figure 11. Graphical illustration of (a) luminescent and (b) laser emissions in [69.5%BL-090+30.5%MLC-6248]+0.5%NR and [69.5%BL-090+30.5%MLC-6248+4.0%GNPs]+0.5%NR composites.

In the description of the nature of the energy transfer from an organic luminescence dye to a GNP, a crucial role plays the distance-dependence between the luminescence dye and the surface of a GNP. The altered electromagnetic field around the metal NP changes the properties of a dye that is placed in the vicinity.

It can cause two enhancement effects: the first is an increase in the quantum efficiency of the dye and the second is an increase in the excitation rate of the dye. The induced collective electron oscillations associated with the surface plasmon resonance, give rise to induce local electric fields near the NP surface.

Energy transfer from luminescent organic dyes to GNPs is generally considered to be the major process leading to the excited-state activation / deactivation of the dyes [23]. The most familiar mechanism is that of energy transfer via dipole–dipole interactions, i.e. FRET, from an energy donor to an energy acceptor. The energy transfer efficiencies E have been measured from the lifetime data using the following equation:

$$E = 1 - \tau / \tau_0,$$

where τ and τ_0 are the lifetimes of the donor in the presence and absence of the acceptor respectively. To determine a time-resolved luminescence, the luminescence lifetimes of the samples were measured as a function of time after being excited by a beam of light. A pulsed YAG:Nd laser with a wavelength of 532 nm was used to excite the CLC/GNPs nanocomposite. The induced electric field originating from the charge separation in the nanoparticle during the plasmon resonance oscillations is very large at very small distances from the surface. The dependence of the critical donor–acceptor distance R_0 , when energy transfer efficiency is 50%, on the spectral overlap for a particular donor–acceptor pair is expressed as:

$$R_0 \approx 0.211 (K^2 \Phi_D J(\lambda) / N^4)^{1/6},$$

where K^2 represents the relative orientation of the donor to the acceptor molecule, considering a random rotational diffusion for the small molecules.

K^2 is taken to be $2/3$ [24]. N is the refractive index of the medium (≈ 1.42 for CLC/GNPs nanocomposite), Φ_D is the quantum yield of the donor in the absence of the acceptor, taken as ≈ 0.43 , and $J(\lambda)$ is the overlap integral, which can be calculated from integration over the range $(0, \infty)$ by the numerical method using the following relation:

$$J(\lambda) = \int d\lambda \lambda^4 F(\lambda) \epsilon_A(\lambda) / \int d\lambda F(\lambda),$$

where $F(\lambda)$ is the luminescence intensity of the donor in the wavelength range $(\lambda, \lambda + \Delta\lambda)$ with the total intensity normalized to unity, $\epsilon_A(\lambda)$ is the molar extinction coefficient of the acceptor.

For GNPs with 10 nm size (from Sigma–Aldrich) the molar extinction coefficient is equal to $1.01 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The fact that GNPs have very large molar extinction coefficients makes them potentially excellent energy acceptors according to equation for R_0 . The overlap integrals $J(\lambda)$ for the present donor–acceptor were estimated to be $\approx 3.2 \cdot 10^{-6} \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^3$. The energy transfer efficiencies in the thermal diffusion equation can be rewritten as:

$$E(r) = 1 / (1 + (r/R_0)^6).$$

According to the measured lifetime data for the energy transfer efficiencies from the corresponding formula we found $E \approx 0.92$. Finally, based on the experimental results and calculated data from the equations above stated system of equations, we found that the distance between the dye molecules and GNPs, which are statistically distributed in the polymer medium, is equal to $0.30 \pm 0.15 \text{ nm}$.

Conclusion

We have designed and investigated a smart, stimuli-responsive CLC/GNPs based nano-platform, which can respond to endogenous and exogenous stimuli, such as NPs concentration, light, temperature, magnetic and electric fields, ultrasound.

Therefore, the obtained results can find applications in solar cells and concentrators, luminescent and flexible displays; in medicine, for fabrication new kinds of drug delivery systems, for the visualization and monitoring of biological cells, especially for the detecting of the cancerous cell, where the introduction of less toxic GNPs are more desirable than silver NPs; in photodynamic therapy, to kill the tumor cells, germs and viruses, etc.

References

- [1] L. de Sio, U. Cataldi, A. Guglielmelli, Th. Burgi, N. Tabiryan, T. J. Bunning. Dynamic optical properties of gold nanoparticles / cholesteric liquid crystal arrays. *MRS Commun.*, 2018, DOI: 10.1557/mrc.2018.80, 1- 6.
- [2] J. Li, Z. Lou. Synthesis and applications of gold nanoparticles. In: *Importance and Applications of Nanotechnology*, 5, 2020, MedDocs Publ., Ch. 2, 8-15.
- [3] M.-Ch. Daniel, D. Astruc. Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology, *Chem. Rev.*, 2004, 104, 293-346.
- [4] D. Chenthamara, S. Subramaniam, S. G. Ramakrishnan, S. Krishnaswamy, M. M. Essa, F.-H. Lin, M. Walid Qoronfleh. Therapeutic efficacy of nanoparticles and routes of administration. *Biomater. Res.* 2019, 23, 1, 20, 1-29.

- [5] A. Seaton, L. Tran, R. Aitken, K. Donaldson. Nanoparticles, human health hazard and regulation. *J. Royal Soc. Interface*, 2010, 7, S1, 119-129.
- [6] M. Jasiurkowska-Delaporte, L. Kolek. Nematic liquid crystals. *Crystals*, 2021, 11(4), 381, 1-2.
- [7] A. Choudhary, G. Singh, A. M. Biradar. Advances in gold nanoparticle-liquid crystal composites. *Nanoscale*, 2014, 6, 7743-7756.
- [8] H. K. Bisoyi, S. Kumar. Liquid-crystal nanoscience: An emerging avenue of soft self-assembly. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 306-319.
- [9] A. Acreman M. Kaczmarek, G. d'Alessandro. Gold nanoparticle liquid crystal composites as a tunable nonlinear medium. *Phys. Rev. E*, 2014, 90, 012504, 1-8.
- [10] S. H. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. *Science*, 2000, 287, 5460, 1989-1992.
- [11] N. Toshima, M. Harada, Y. Yamazaki, K. Asakura. Catalytic activity and structural analysis of polymer-protected gold-palladium bimetallic clusters prepared by the simultaneous reduction of hydrogen tetrachloroaurate and palladium dichloride. *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 24, 9927-9933.
- [12] Q. Zhang, J. Y. Lee, J. Yang, Ch. Boothroyd, J. Zhang. Size and composition tunable Ag–Au alloy nanoparticles by replacement reactions. *Nanotechnology*, 2007, 18, 245605, 1-8.
- [13] A. Kumar, J. Prakash, D. S. Mehta, A. M. Biradar, W. Haase. Enhanced photoluminescence in gold nanoparticles doped ferroelectric liquid crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 95, 023117, 1-3.
- [14] S.-C. Jeng, C.-W. Kuo, H.-L. Wang, C.-C. Liao. Nanoparticles-induced vertical alignment in liquid crystal cell. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91, 061112, 1-3.
- [15] F. Li, O. Buchnev, C. I. Cheon, A. Glushchenko, V. Reshetnyak, Y. Reznikov, T. J. Sluckin, J. L. West. Orientational coupling amplification in ferroelectric nematic colloids. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 97, 147801, 1-4.
- [16] M. Baginski, M. Tupikowska, G. Gonzalez–Rubio, M. Wojcik, W. Lewandowski. Shaping Liquid crystals with gold nanoparticles: Helical assemblies with tunable and hierarchical structures via thin-film cooperative interactions. *Adv. Mater.*, 2019, 32, 1904581, 1-11.
- [17] W. Lee, C.-Y. Wang, Y.-C. Shih. Effects of carbon nanosolids on the electro-optical properties of a twisted nematic liquid-crystal host. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85, 4, 513-515.
- [18] S.-J. Hwang, S.-C. Jeng, C.-Y. Yang, C.-W. Kuo, C.-C. Liao. Characteristics of nanoparticle-doped homeotropic liquid crystal devices. *J. Phys. D*, 2009, 42, 025102, 1-6.
- [19] W.-Z. Chen, Y.-T. Tsai, T.-H. Lin. Photoalignment effect in a liquid-crystal film doped with nanoparticles and azo-dye. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94, 201114, 1-3.
- [20] G. Petriashvili, K. Japaridze, L. Devadze, Ts. Zurabishvili, N. Sepashvili, N. Ponjavidze, M. P. de Santo, M. A. Matranga, R. Hamdi, F. Ciuchi, R. Barberi. Paper like cholesteric interferential mirror. *Opt. Express*, 2013, 21, 18, 20821-20830.
- [21] S. Merabia, S. Shenogin, L. Joly, P. Keblinski, J.-L. Barrat. Heat transfer from nanoparticles: A corresponding state analysis. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2009, 106, 36, 15113-15118.
- [22] V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi, O. M. Marago, M. A. Iati. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: A review. *J. Phys. Cond. Matter*, 2017, 29, 203002, 1-49.

- [23] K. George Thomas, P. V. Kamat. Chromophore functionalized gold nanoparticles. *Acc. Chem. Res.*, 2003, 36, 888-898.
- [24] J. R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2006, New York, Springer, 1-938.

TECHNOLOGY OF TERBIUM MONOTELLURIDE NANOFILMS AND ELECTROPHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES

Z. U. Jabua, A. V. Gigineishvili

Georgian Technical University
Department of Engineering Physics
Tbilisi, Georgia
z.jabua@hotmail.com
kakogigineishvili@yahoo.com

Accepted 2021 November 2

Abstract

Rare earth chalcogenides possess interesting electrophysical, magnetic, optical, thermal, mechanical, etc. properties. Work aims to develop the terbium monotelluride TbTe nanofilms deposition technology on various substrates and study some of their electrophysical and mechanical properties. 0.2 – 0.8 μm thick films are prepared by vacuum-thermal evaporation from two independent sources of Tb and Te. Deposition temperatures of terbium and tellurium evaporators are ~ 1600 and ~ 780 K, respectively. And distances from Tb and Te evaporators to a substrate are 23 and 49 mm, respectively. Deposition rate is of 55 $\text{\AA}/\text{s}$. Substrate temperature changes within the range of 720 – 1150 K. Fused silica (sitall), sapphire and (111)-oriented single-crystalline silicon plates are used for substrates. Substrate optimal temperature is shown to be in the range 980 – 1100 K. According to the X-ray diffraction and microanalysis, any of obtained films has the NaCl-type structure with lattice constant of 6.10 \AA and contain Tb and Te, respectively, around 50.1 and 49.9 at.%. With the increase in the substrate temperature from 980 to 1100 K the film grain size increases from 23 to 49 nm. With an increase in particle size, the resistivity decreases from $4.0 \cdot 10^{-6}$ to $3.2 \cdot 10^{-6}$ Ohm·m. All investigated films have n-type conductivity. The relative mechanical strength is investigated by the complete abrasion method on films with same thickness (of $\sim 0.7 \mu\text{m}$), load (of 180 g) and deposition temperature, but prepared on different substrates. Relative strength decreases in the sequence: sapphire–sitall–silicon, which is consistent with data that the greater difference between thermal expansion coefficients of film and substrate materials, the less relative strength of the film.

Monochalcogenides of rare-earth elements have interesting electrophysical, magnetic, optical, thermal, mechanical, and other properties [1 – 4]. But, not all the compounds of this class are fully studied. Terbium monotelluride TbTe belongs to such little-studied materials. The purpose of this work is to develop the technology of TbTe nanofilms formation on various substrates and study their electrical resistivity dependence on the size of nanoparticles constituting the obtained films. 0.2 – 0.8 μm thick films are prepared by vacuum-thermal evaporation from two independent sources of Tb and Te. **Figure 1** shows the scheme of the corresponding installation and **Figure 2** – its photo-image.

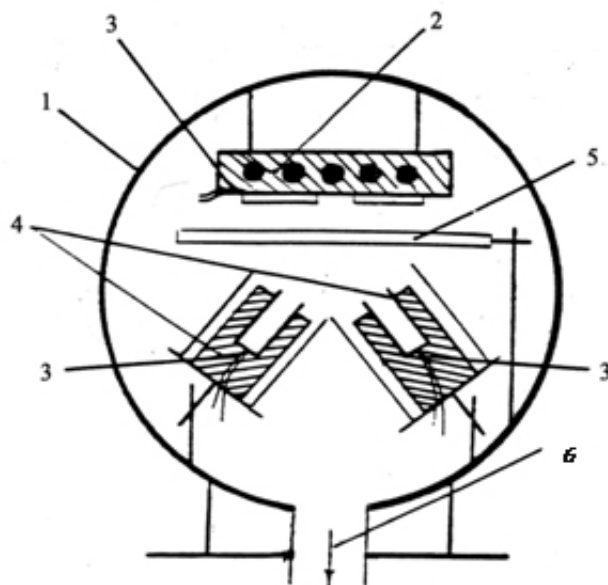


Figure 1. Principal scheme of installation for film preparation by vacuum-thermal evaporation from two independent sources. 1 – vacuum chamber, 2 – substrate heater, 3 – thermocouples, 4 – component evaporators, 5 – gate and 6 – direction to vacuum system.



Figure 2. Spraying installation.

Evaporation of terbium is carried out electronically by electron-beam evaporation and tellurium – by the Joule evaporator. The source materials are: terbium of the brand TbM-1 with the basic element of 99.9 at.% (with total content of controlled impurities ≤ 0.1 , $\text{Fe} \leq 0.01$, $\text{Cu} \leq 0.03$ and $\text{Ta} \leq 0.02$ at.%) and tellurium of 99.9999 at.% purity. At films spraying, terbium and tellurium evaporators temperature equal ~ 1600 and ~ 780 K, respectively. Distances from Tb and Te evaporators to a substrate make, respectively, 23 and 49 mm. Films deposition rate equals to 55 \AA/s . Substrate temperature changes within the interval 720 – 1150 K.

Fused silica or sitall, sapphire and (111)-oriented single-crystalline silicon plates are used as substrates. During the film grown process, the residual pressure in the deposition chamber was $\sim 10^{-5}$ Pa. The phase composition and structural perfection of the films are determined by X-ray and electron diffraction techniques. The surface of the films is examined using the X-ray mapping approach.

Figure 3 shows the images of films prepared on different substrates. Note that in color all these films are black.

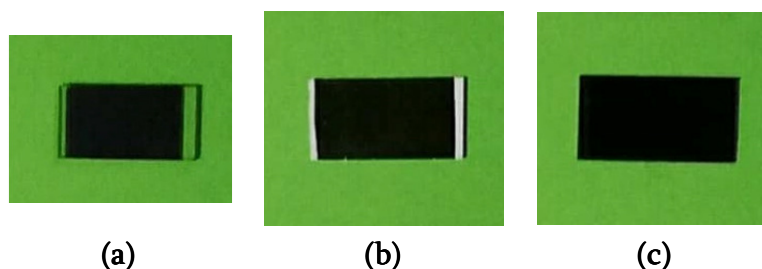


Figure 3. TbTe films prepared on different substrates: (a) sapphire, (b) glass-ceramic and (c) silicon.

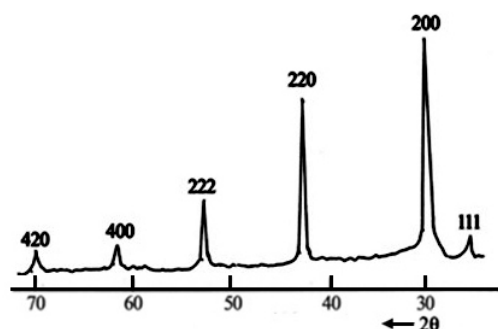


Figure 4. X-ray diffractogram of terbium monotelluride film. Substrate: glass-ceramic.

It is shown that optimum temperature of a substrate is 980 – 1100 K: above this temperature the besieged atoms come off a substrate, and below the temperature the adsorbed atoms create islands of various thicknesses. According to the X-ray analysis (**Figure 4**) a film had structure of NaCl-type with lattice constant 6.10 Å and according to the X-ray microanalysis films contained 50.1 at.% of Tb and 49.9 at.% Te.

The image of the TbTe surface (**Figure 5**) has been obtained by the electronic-scanning microscopy. It has shown that the film contains characteristic elements in the size range 24 – 49 nm allowing to draw conclusion that it is a nanodimensional object, ~80% grains of which have a diameter of 32 nm.

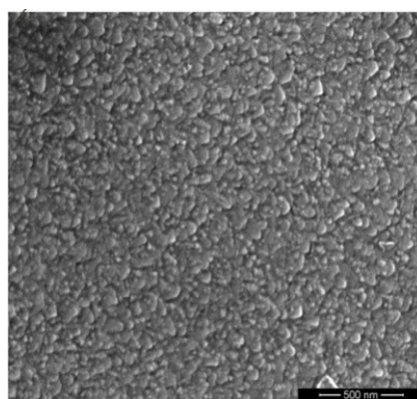


Figure 5. Scanning electron microscopy image of TbTe film surface.

Images of processed film surfaces obtained by electron microscopy experiments show that with an increase in the substrate temperature from 980 to 1100 K the grain size increases from 23 to 49 nm, but this dependency is not linear and there is a peak of 49 nm at about 1050 K. **Figure 6** shows the components distribution on the terbium telluride films surface. As can be seen from this figure, the components are distributed fairly evenly.

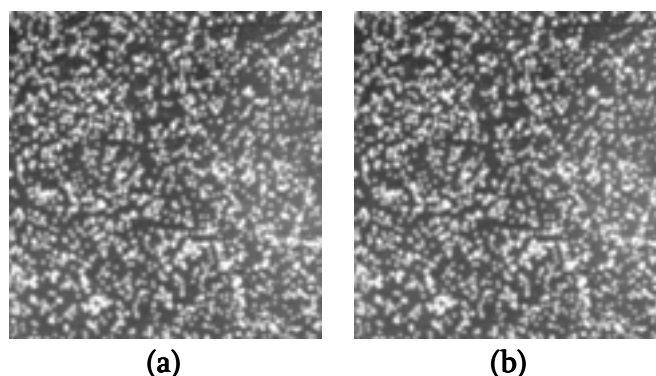


Figure 6. Distribution of terbium (a) and tellurium (b) atoms on TbTe film surface.

At room temperature, the dependence of electrical resistivity on the nanoparticles size is measured. Measurements show that with an increase in particle size, the resistivity decreases from $4.0 \cdot 10^{-6}$ to $3.2 \cdot 10^{-6}$ Ohm·m.

All investigated films have n-type conductivity.

By the method of complete abrasion [5] it is investigated the relative mechanical strength of the prepared films. Experiments are carried out on films prepared on substrates such as sapphire, sitall and single-crystalline silicon. All films have the same thickness of $\sim 0.7 \mu\text{m}$, and the load during the experiment for all films is also the same and consists of 180 g. The experiment shows that the relative strength depends on the substrate material and decreases in the following sequence: sapphire–sitall–silicon. Note that the spraying temperature of the substrate is the same for all experiments. Observed dependence of TbTe nanofilms relative strength from the substrate material is well consistent with the data obtained in [6] for TbSb films: the greater difference between thermal expansion coefficients for film and substrate materials, the less the relative mechanical strength of the film.

References

- [1] M. Abdusaliyeva, S. Gatloev. Antimonides of Rare Earth Elements. 2014, Lambert Acad. Publ., 70 pp.
- [2] Н. Туркадзе, З. Джабуа, А. Гигинейшвили. Микротвердость пленок моноантимонида тербия. J. Sur. Phys. Eng., 2018, 3, 2, 58-71.
- [3] R. Brandwaj. Electronic and structural properties of rare earth pnictides. Mater. Sci. Poland, 2016, 34, 1, 46-52.
- [4] A. S. Verna. Electronic and optical properties of rare earth chalcogenides and pnictides. African Phys. Rev., 2009, 3, 11-28.
- [5] З. У. Джабуа, А. В. Гигинейшвили. Механическая прочность тонких пленок TmSe, TmS и LaBi. Nano Studies, 2015, 11, 151-154.
- [6] Т. А. Minashvili, З. У. Jabua, А. В. Giginishvili, G. N. Iluridze. Mechanical properties of TbSb thin films. In: Abs. 3rd Int. Conf. Exh. Mesosc. Cond. Matter Phys. 2016, Chicago, 83-83.

INVESTIGATION OF DURABILITY OF GEOPOLYMER MATERIALS OBTAINED USING THERMALLY MODIFIED CLAY ROCKS

E. Shapakidze¹, M. Avaliani², M. Nadirashvili¹,
V. Maisuradze¹, I. Gejadze¹, T. Petriashvili¹, E. Khuchua¹

¹ Ivane Javakhishvili Tbilisi State University
Alexander Tvalchrelidze Caucasian Institute of Mineral Resources
Tbilisi, Georgia
elena.shapakidze@tsu.ge

² Ivane Javakhishvili Tbilisi State University
Rafael Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry
Tbilisi, Georgia
avaliani21@hotmail.com

Accepted November 3, 2021

Abstract

World cement industry currently accounts for about 8% of the global carbon dioxide emissions from clinker production by firing the carbonate component of the raw mix. Geopolymer materials can be an alternative to ordinary Portland cement, as carbon dioxide emissions are reduced by about 80%. In addition, given that geopolymer concretes are generally stronger and more durable, they offer a longer service life, which reduces the need for raw materials in the future. Metakaolin, a product of heat treatment of kaolin clays at temperatures of 750 – 850°C, is usually used to obtain geopolymer materials, but limited world reserves of kaolin clays prevent their widespread use. Paper describes the production of geopolymer materials synthesized on the basis of thermally modified clay rocks and their study for durability. Studies have shown that geopolymer materials have good durability and higher resistance to aggressive solutions compared to ordinary Portland cement.

1. Introduction

The global cement industry currently accounts for about 8% of the world's carbon dioxide emissions from clinker production by firing the carbonate component of the raw mix. In addition, the cement industry is associated with high fuel and energy costs, as it requires high-temperature firing in the range of 1400 – 1450°C, which has a particularly negative impact on the environment against the background of global warming. Alkaline activation binders are one of the most promising technological platforms for the development of energy and resource-saving production of building materials, products and structures.

V. Glukhovskiy [1] was the first to discover the possibility of making binders from low-base calcium or calcium-free aluminosilicates (clays) and solutions of alkali metals. He named these binders “soil cements” and “soil silicates” to reflect their similarity to natural minerals. Fundamental research in this direction was carried out by V. Glukhovskiy and his collaborators

[2], as a result of which a new class of alkaline or AAC (Alkali-Activated Cements) appeared. Analysis and generalization of numerous works by various authors and his own research on alkaline activation binders allowed the French scientist J. Davidowitz to develop the concept of geopolymer binders [3, 4] – inorganic materials of polymer structure based on thermally treated aluminosilicate materials – kaolins and feldspar rocks, as well as ash, slags and other industrial wastes that exhibit binding properties upon alkaline activation. It is J. Davidowitz who owns the saying that: “Geopolymers are ceramic-like inorganic polymers”. P. Krivenko [5, 6] further demonstrated that alkalis and alkali metal salts, similar to silicates, aluminates and aluminosilicates, enter into reaction in an alkaline aqueous medium under condition of high alkali concentration. Such interaction takes place with clay minerals, aluminosilicate glasses of natural and artificial origin, in which calcium is absent, as well as with calcium-based cementitious systems in ambient conditions with the formation of water-resistant alkaline or alkaline–alkaline earth aluminosilicate hydrates – analogues of natural zeolites and micas.

Geopolymer is a material obtained by alkaline activation of aluminosilicates at ambient or slightly elevated temperature, having an amorphous or semi-crystalline polymer structure with Si^{4+} and Al^{3+} cations, tetrahedrally coordinated and linked by oxygen bridges [7]. When hydrated, geopolymers give a product that is predominantly calcium silicate hydrate. At the initial stage of obtaining geopolymer binders, metakaolin was used as an aluminosilicate material – a product of heat treatment of kaolin clays at temperatures of 750 – 850°C. When heated, the dehydration of kaolinite occurs according to the scheme: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Heat treatment increases the amount of the amorphous phase, which increases the reactivity of aluminosilicates. Alkaline activation of metakaolin makes it possible to obtain a geopolymer binder of high strength and network structure. In the presence of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, the reaction proceeds according to a different scheme: the form of the gel and the form of the network change [8]. According to the research of A. Palomo, et al. [8, 9], there are two models of alkaline activation. The first applies to slag-alkaline binders, when blast-furnace slag ($\text{Si}+\text{Ca}$) is activated by a solution of alkalis of medium concentration. In this case, the main reaction products received are CHSs (Calcium HydroSilicates). According to the second model, a concentrated alkaline solution activates compounds of aluminosilicates such as metakaolin, the main oxides of which are Al_2O_3 and SiO_2 . In this case, a material with higher mechanical strength and polymer structure is obtained.

A. Palomo, et al. [10] compiled a brief history and overview of geopolymer technology and concluded that a lot of work has been done, but still a lot remains to be accomplished. A. Attanasio, et al. [11] developed certain recommendations for the design of cementless binders, taking into account the influence of each investigated aluminosilicate component. Under the leadership of V. Kalashnikov [12] a geopolymer binder was developed with a content of up to 40% clay and other dispersed rocks, the activation of which was carried out with small doses of alkali. R. Rakhimova, et al. [13, 14] carried out research on the structure formation of slag-alkaline cements, when blast-furnace slag was used in the form of the main component with the addition of various rocks and man-made materials: zeolites, burnt clays, ceramic brick breakage, etc. N. Eroshkina, et al. [15] developed a number of compositions of geopolymer binders based on thermally treated magmatic rocks (granite, dacite, basalt, etc.).

As is known, in ordinary concretes there is a problem of the interaction of reactive (amorphous) SiO_2 contained in the aggregate to cement alkalis, which can cause damage to the concrete structure and its complete destruction. The results of the study [16] showed that active

alumina (metakaolin and fly ash) in alkali-activated cements had a beneficial effect, making it possible to effectively control the formation of the structure in the interfacial transition zone “cement paste, alkali-sensitive aggregate” and reduce the expansion to an acceptable level or completely avoid it. Despite the fact that the processes of structure formation of geopolymer and other binders have not been studied well enough, these binders are considered as a promising resource-saving alternative to Portland cement. Studies have shown that a significant advantage of geopolymers is their high strength, density, water-, heat- and corrosion-resistances [15, 17, 18]. However, today, the advantage of using these materials is only the possibility of using a huge amount of accumulated industrial waste all over the world.

In the TSU's Caucasian Institute of Mineral Resources, has been conducting research for a number of years to study the possibility of obtaining geopolymer binders using local raw materials. Technologies have been developed for the production of geopolymer materials using thermally modified clay rocks of Georgia and geopolymer materials of different compositions have been synthesized [19 – 21]. The widespread Introduction of geopolymers in construction requires, along with other properties, to study their durability, as well as their behavior in aggressive environments. This paper describes the production of geopolymer materials synthesized on the basis of thermally modified clay rocks and their study for durability.

2. Experimental part

2.1. Materials

The clay rocks of Georgia were used for research: clay shales from Kvareli, argillite from Teleti, clay from Gardabani, as well as granulated blast furnace slag of the Rustavi Metallurgical Plant. An alkaline activator – NaOH, Na₂CO₃, and Na₂SiO₃ or their mixture was used as a mixing liquid.

2.2. Methods

A NETZSCH derivatograph with STA-2500 REGULUS thermogravimetric and differential thermal analyzer (TG/DTA) was used for thermogravimetric analysis. Samples were heated to 1000°C, in a ceramic crucible, heating rate 10°C/min, reference substance α -Al₂O₃. The X-ray phase analysis was carried out using a Dron-4.0 diffractometer (Burevestnik, Russia) with a Cu-anode and a Ni-filter, U = 35 kV, I = 20 mA, intensity 2°/min, λ = 1.54178 Å.

2.3. Geopolymers preparation

Temperature modification of clay rocks was carried out by heating the material in a muffle furnace to a temperature of 700°C with holding at a maximum temperature of 1 h. Geopolymer materials were prepared as follows: granulated blast-furnace slag and modified shale, argillite or clay in different ratios were ground together in a laboratory ball mill to a specific surface area of 8000 – 10000 g/cm². Dry substances were added to the resulting powder in a certain amount: NaOH or Na₂CO₃, or Na₂SiO₃, or their mixture, which were mixed well for 5 min. Water was added to the dry mixture to obtain a normal consistency dough. Samples were molded with a size of 2×2×2 cm. The molds, together with the samples, were wrapped in a plastic film to prevent the binder from drying out and were immediately placed in a heat treatment chamber. Heat treatment of geopolymer materials was carried out at 80°C for 24 h. The samples were randomly cooled in the chamber until they reached room temperature.

To determine the durability of geopolymers, the samples hardened after thermal heating, were stored in air for 30, 60, 180 and 360 days at temperature of 20°C and relative humidity of 60%. In order to test for corrosion resistance, geopolymer materials were immersed in aggressive solutions: H₂SO₄ (concentration 2 and 5%), HCl (2 and 5%) and Na₂SO₄ (5%).

3. Results and discussion

Table 1 shows the chemical compositions of clay rocks. Clay minerals (14.66 – 14.96, 7.14, 4.25, 3.66, 2.86, 2.327 Å) are noted on the XRD (X-Ray Diffraction) patterns (**Figure 1**); quartz (3.34 Å); feldspar (3.87 Å), calcium carbonate (3.03 Å).

Table 1. Chemical compositions of clay rocks, wt.%.

Clay rock	LOI	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	Mn ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
Shale	4.50	59.95	0.89	17.30	3.45	3.65	0.59	1.53	2.43	0.30	2.20	2.20
Argillite	7.01	47.19	–	15.90	13.36	–	0.10	6.30	4.10	1.39	2.86	1.30
Clay	10.60	52.84	–	15.07	6.47	–	–	7.06	2.49	1.36	1.19	2.17

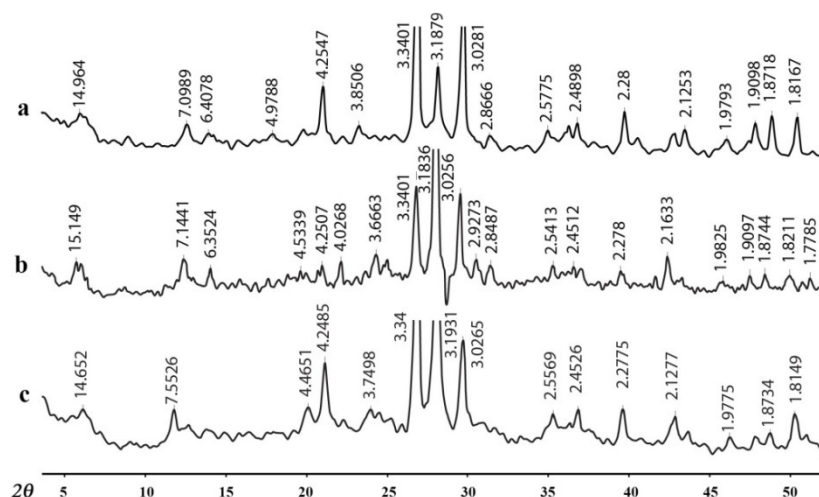


Figure 1. XRD patterns of clay rocks: (a) shale, (b) argillite and (c) clay.

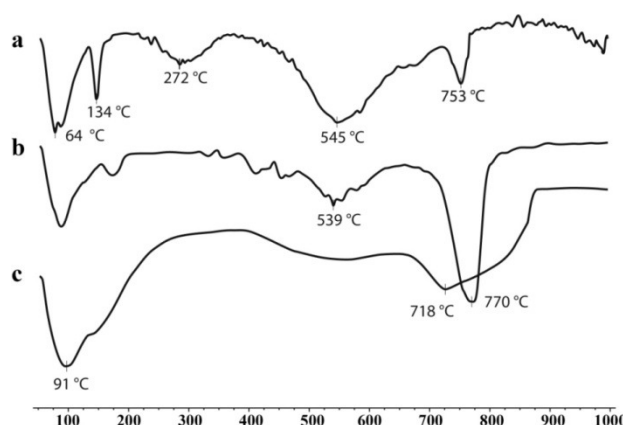


Figure 2. DTA curves of clay rocks: (a) shale, (b) argillite and (c) clay.

According to DTA (Differential Thermal Analysis) data (**Figure 2**), endothermic regions within 100 – 150°C associated with the loss of mechanically bound water are noted on all curves.

In the temperature range 650 – 850°C, endo-effects are noted, which are presumably associated with the destruction of the crystal lattice of clay minerals, their transformation into an amorphous reactive phase (formation of metakaolin). On this basis, the temperature of 700°C was chosen for the thermal treatment of clay rocks.

The results of our research [20, 21] showed the possibility of obtaining high-strength geopolymer binders from 80 to 100 MPa based on thermally modified local clay rocks and granular blast-furnace slag using an alkaline activator of different compositions. **Figure 3** shows micrographs obtained using SEM (Scanning Electron Microscopy) measurements using reflected BEC (Backscattered Electron Composition) and SE (Secondary Electron) images for a GPM (GeoPolymer Material) synthesized from thermally modified argillite, granular slag and an alkaline activator NaOH+Na₂SiO₃, which had the best strength indicators [20, 21]. As can be seen in the micrographs, heat treatment contributes to the compaction of the material, which has a positive effect on its mechanical strength.

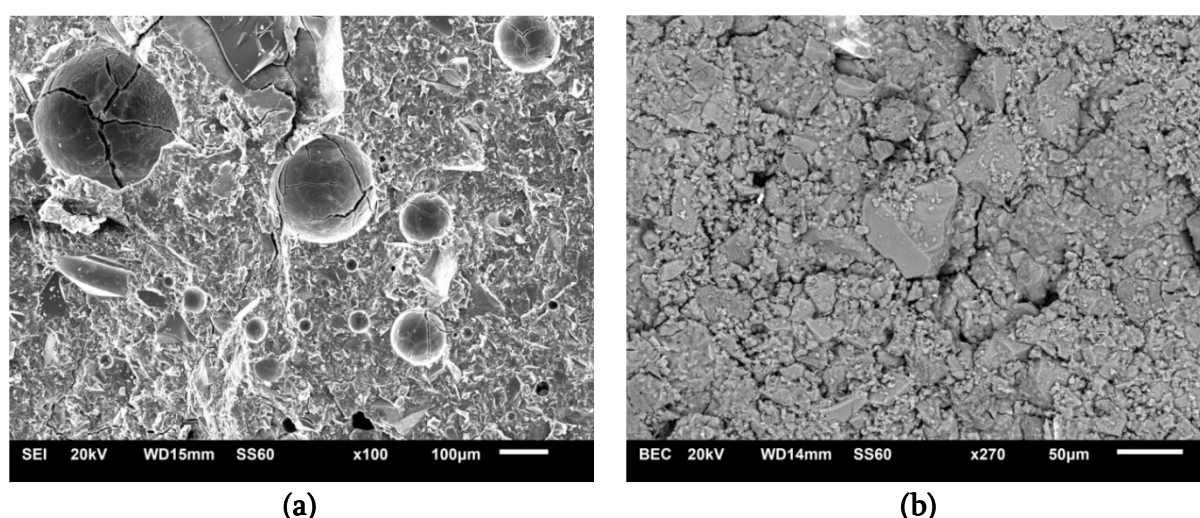


Figure 3. Micrographs of GPM: (a) after 28 days of curing under normal conditions (SE, ×100) and (b) after 2 days of heat treatment (BEC, ×270).

The durability of the geopolymer was determined using the composition: slag (80%) + argillite (20%). The composition of the alkaline activator is NaOH+Na₂SiO₃. The results of tests for strength during storage in air are given in **Table 2**. As the results show, the dynamics of changes in strength over time reveal stable indicators.

Table 2. Dynamics of changes in GPM compressive strength over time.

After days	Original	30	90	180	360
Strength, MPa	92.5	95.1	89.7	93.6	91.9

The assessment of the corrosion resistance of geopolymer materials was carried out according to the change in the mass and strength of the samples after 180 days their immersion in aggressive solutions, which were 2 and 5% solutions of H₂SO₄ and HCl, as well as 5% solution of Na₂SO₄. For the purpose of comparison, OPC (Ordinary Portland Cement) was tested, sealed with ordinary water, which was immersed in the same aggressive solutions.

As shown by the test results (**Table 3**), GPMs have higher acid resistance and sulfate resistance compared to OPC, which is in good agreement with other studies [22 – 24].

According to the authors of [25], the high corrosion resistance of geopolymer materials is explained by the absence of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in their composition, a compound that is the main cause of the destruction of Portland cement concrete.

Table 3. Corrosion resistance of GPM and OPC: weight and strength losses of samples after 180 days immersion in aggressive solutions.

Material	Strength before testing, MPa	Weight loss, %					Strength loss, %				
		H_2SO_4		HCl		Na_2SO_4	H_2SO_4		HCl		Na_2SO_4
		2%	5%	2%	5%	5%	2%	5%	2%	5%	5%
GPM	92.5	0.25	1.32	0.15	3.91	0.63	7	11	10	15	1.9
OPC	73.0	18.11	*	27.7	*	32.8	62	*	70	*	80

* Samples collapsed.

The XRD patterns of the GPM show a certain process. The main phases of the material before its immersion in an aggressive solution (**Figure 4a**) are: X-ray amorphous phase and diffraction lines of quartz (3.33 Å), feldspar (3.19 Å), calcite (3.03 Å) and slag (2.86 Å).

After 180 days immersing of the material in a 5% H_2SO_4 solution (**Figure 4b**), the phase composition remains the same, but the amount of the X-ray amorphous phase decreases, as does the intensity of the diffraction lines of calcite (3.03 Å). The same picture is observed after immersion of the material in 5% HCl solution: a decrease in the amount of the X-ray amorphous phase and calcite (**Figure 4c**).

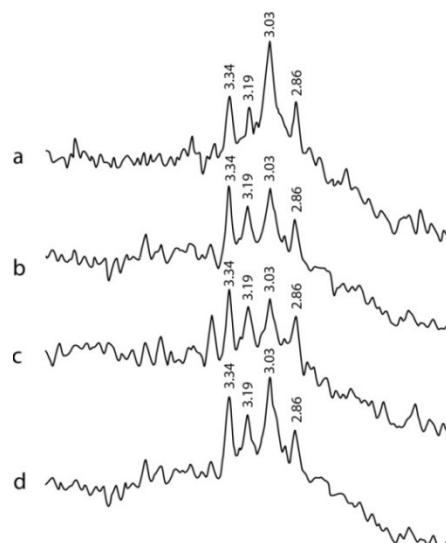


Figure 4. XRD patterns of GPM: (a) before immersion in an aggressive solution and after 180 days of immersion in 5% (b) H_2SO_4 , (c) HCl and (d) Na_2SO_4 solutions.

As the authors of [26] believe, the main reason for the loss of concrete strength in an acid solution is the degradation of the geopolymer matrix, which is reflected in a decrease in the intensity of the X-ray amorphous phase in XRD patterns (**Figures 4b** and **4c**). Another process is observed when the material is immersed in a 5% Na_2SO_4 solution (**Figure 4d**). Here, the phase composition and phase ratios remain almost on par with the initial material.

As our studies have shown, GPOs obtained from local raw materials have good durability and high resistance to aggressive solutions, which is in good agreement with the data of other researchers whom we have cited.

Geopolymers are an environmentally friendly materials, and the transition from conventional Portland cements (calcium silicate cements) to geopolymer cements (aluminosilicate cements) in the construction industry holds great promise for the environment around the world. Given the conservative nature of the global cement industry, the need for industry standards and the general dependence on ambient temperature curing, this transition will take time [27, 28].

4. Conclusions

1. GPMs synthesized on the basis of thermally modified clay rocks have good durability: the dynamics of changes in strength over time show stable indicators.
2. Corrosion resistance of GPM depends on the composition of the aggressive solution: (a) the higher the concentration of the aggressive solution, the greater the loss of mass and strength; and (b) they are less stable in HCl solutions than in H₂SO₄, and rather stable in Na₂SO₄ solution.
3. The indicators of corrosion resistance of GPM (change in mass and strength) after immersion in various aggressive solutions correspond to changes in their phase compositions.
4. Corrosion resistance of GPM is always higher than OPC under the same conditions of aggression.

References

- [1] V. D. Glukhovskiy. Soil Silicates, 1959, Kyiv, Gosstroyizdat.
- [2] V. D. Glukhovskiy, P. V. Krivenko, P. V. Ryumina, V. L. Gerasimchuk. Production of Concrete and Structures Based on Slag-Alkali Binders, 1988, Kyiv, Budivelnik.
- [3] J. Davidovits. Soft mineralurgy and geopolymers. In: Proc. Int. Conf. Geopolymer 88, 1988, Compiègne, Univ. Technol., 49-56.
- [4] J. Davidovits. Carbon-dioxide greenhouse-warming: What future for Portland cement. In: Proc. Emerging Technol. Symp. Cem. Concr. Global Environ., 1993, Chicago, Portland Cem. Assoc., 1-21.
- [5] P. V. Krivenko. Special Alkaline Cements, 1995, Kyiv, Budivelnik.
- [6] P. Krivenko. Why alkaline activation – 60 years of the theory and practice of alkali-activated materials. J. Ceram. Sci. Technol., 2017, 8, 3, 323-334.
- [7] P. Duxon, A. Fernandez-Jimenez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, J. S. J. van Deventer. Geopolymer technology: The current state of the art. J. Mater. Sci., 2007, 42, 2917-2933.
- [8] M. L. Granizo, S. A. Blanco-Varela, A. Palomo. Alkaline activation of metakaolin: Effect of calcium hydroxide in the products of reaction. J. ACS, 2004, 85, 1, 225-231.
- [9] A. Palomo, M. W. Grutzeck, M. T. Blanco. Alkali-activated fly ash cement for future. Cem. Concr. Res., 1999, 29, 8, 1323-1329.
- [10] A. Palomo, P. Krivenko, I. Garcia-Lodeiro, E. Kavalerova, O. Maltseva, A. Fernandez-Jimenez. A review on alkaline activation: New analytical perspectives. Mater. Constr., 2014, 64, 315, e022.

- [11] A. Attanacio, L. Pascali, V. Tarantino, W. Arena, A. Largo. Alkali-activated mortars for sustainable building solutions: Effect of binder composition on technical performance. *Environ.*, 2018, 5, 35, 1-14.
- [12] V. I. Kalashnikov. *Clay-Slag Building Materials*, 2000, Penza, Penza State Univ. Architect. Constr.
- [13] N. R. Rakhimova. The use of blast-furnace slags and broken ceramic bricks in the production of slag-alkali binders. *Russian Ecol. Ind.*, 2008, 4, 10-12.
- [14] N. R. Rakhimova, R. Z. Rakhimov. The influence of type and content of zeolite containing additives on durability of stone of compositional slag-alkaline binding with solution of soda. *Bull. Tomsk State Constr. Architect. Univ.*, 2007, 2, 15, 191-198.
- [15] N. A. Eroshkina, M. O. Korovkin. *Geopolymer building materials based on industrial waste*, 2014, Penza, Penza State Univ. Architect. Constr.
- [16] P. Krivenko, R. Drochytka, A. Gelevera, E. Kavalerova. Mechanism of preventing the alkali-aggregate reaction in alkali activated cement concretes. *Cem. Concr. Compos.*, 2014, 45, 157-165.
- [17] P. T. Fernando, J. Said. Resistance to acid attack, abrasion and leaching behavior of alkali-activated mine waste binders. *Mater. Str.*, 2011, 44, 487-498.
- [18] T. Bakharev. Resistance of geopolymer materials to acid attack. *Cem. Concr. Res.*, 2005, 35, 658-670.
- [19] E. Shapakidze, M. Nadirashvili, V. Maisuradze, I. Gejadze, T. Petriashvili, M. Avaliani, G. Todradze. Elaboration of optimal mode for heat treatment of shales for obtaining metakaolin. *Eur. Chem. Bull.*, 2019, 8, 1, 31-33.
- [20] E. Shapakidze, M. Avaliani, M. Nadirashvili, V. Maisuradze, I. Gejadze, T. Petriashvili. Obtaining of geopolymer binders based on thermally modified clay rocks of Georgia. *Nano Studies*, 2020, 20, 43-52.
- [21] E. Shapakidze, M. Avaliani, M. Nadirashvili, V. Maisuradze, I. Gejadze, T. Petriashvili. Geopolymers based on local rocks as a future alternative to Portland cement. *Adv. Mater. Polym. Compos.*, 2020, 3, 25, 1-8.
- [22] T. Bakharev. Resistance of geopolymer materials to acid attack. *Cem. Concr. Res.*, 35, 658-670.
- [23] A. Palomo, M. T. Blanco-Varela, M. L. Granizo, F. Puertas, T. Vazquez, M.W. Grutzeck. Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin. *Cem. Concr. Res.*, 1999, 29, 997-1004.
- [24] T. Bankharev. Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions. *Cem. Concr. Res.*, 2005, 35, 1233-1246.
- [25] Y. Y. Kim, B. J. Lee, V. Saraswathy, S. J. Kwon. Strength and durability performance of alkali-activated rice husk ash geopolymer mortar. *Sci. World. J.*, 2014, 2014, 1-11.
- [26] T. Lingyu, H. Dongpo, Zh. Jianing, W. Hongguang. Durability of geopolymers and geopolymer concretes: A review. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2021, 60, 1-14.
- [27] J. T. Gourley, G. B. Johnson. The corrosion resistance of geopolymer concrete sewer pipe. *Concr. Australia*, 2017, 43, 1, 38-44.
- [28] J. T. Gourley. *Geopolymer cement; Environmental Considerations*. Geopolymer Alliance, 2020, 1-11.
https://www.researchgate.net/publication/346088919_Geopolymer_Cement_Environmental_Considerations

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОДЛОЖКИ НА МЕХАНИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ ПЛЕНОК Yb_5Sb_4

З. Джабуа, В. Марчилашвили, А. Гигинейшвили

Грузинский технический университет

Департамент инженерной физики

Тбилиси, Грузия

z.jabua@hotmail.com

vmarchilashvili@gmail.com

kakogigineishvili@yahoo.com

Принята 5 декабря 2021 года

Аннотация

Методом дискретного вакуумно-термического испарения предварительно синтезированного материала приготовлены пленки Yb_5Sb_4 на лейкосапфировой подложке при фиксированных температурах подложки в области 1010 – 1280 К. Методом полного стирания определена механическая прочность приготовленных пленок. Установлено влияние температуры подложки при напылении пленок на их механическую прочность.

Введение

Соединения редкоземельных элементов с сурьмой имеют интересные электрические, магнитные, оптические и другие свойства. Сказанное особенно относится к тонким пленкам этих материалов, свойства которых часто отличаются от свойств объемных материалов. В последнее время большое внимание уделяется изучению механических свойств тонких пленок, поскольку в процессе эксплуатации в пленках могут развиваться внутренние напряжения, релаксация которых может повлиять на их физические свойства [1 – 3].

Целью настоящей работы является изучение влияния температуры подложки при приготовлении пленок состава Yb_5Sb_4 на их механическую прочность.

Экспериментальная часть

Тонкие пленки Yb_5Sb_4 толщиной 1.2 мкм, длиной 8 мм и шириной 6 мм готовили методом дискретного вакуумно-термического испарения предварительно синтезированного материала состава Yb_5Sb_4 . В качестве подложки использовали лейкосапфир. Подложки имели форму прямоугольного параллелепипеда размерами 15×10×1 мм. Как известно, на совершенство приготовленных пленок большое влияние оказывает чистота поверхности подложки. В данной работе подложку обрабатывали сначала в 20%-ом растворе NaOH, потом промыли дистиллированной водой, и проводили травление в растворе состава 30%HCl+60%HNO₃+10%H₂OH. Концентрации

HCl и HNO₃ составляли 99.8%. После химической обработки подложку промывали дистиллированной водой. Её переносили в вакуумную камеру и проводили отжиг при температуре ~ 1000 К в течении 1 ч в вакууме порядка 10⁻⁶ мм рт. ст.

Непосредственно перед напылением проводили бомбардировку поверхности подложки электронным пучком в течении 1 – 2 мин. При приготовлении пленок вакуум в рабочей камере составлял ~ 10⁻⁶ Па. Температура испарителя была равна ~ 2400 К, расстояние от испарителя до подложки – 85 мм. Скорость напыления равнялась ~ 40 – 45 Å/с. Температура подложки в разных опытах менялась в пределах 980 – 1300 К.

Фазовый состав и кристалличность приготовленных пленок изучались рентгенодифракционными и электронографическими методами. Диффрактограммы снимали на установке ДРОН-2 при излучении Cu K_α с никелевым фильтром в режиме непрерывной записи со скоростью 1°/мин. Электронограммы снимали на установке марки УЭМВ при ускоряющем напряжении (75 – 100)·10³ В в режиме «отражения». Состав пленок определяли с помощью рентгеновского микрозондового анализа на установке Camebax-Microbeam с использованием ЭВМ PDP-11/73.

Механическую прочность приготовленных пленок измеряли на установке, которая аналогична описанной в работе [4]. Схема установки приведена на **Рисунке 1**. О прочности пленки можно судить по той работе, которая необходима для ее стирания с подложки. Исследуемая пленка ставится в Нишу 2. Мотором 7 пленка перемещается вперед и назад. На пленку давит Стержень 6, на нижнем конце которого закреплен замшевый материал толщиной ~ 1 мм. На нем наносится алмазная паста, которая стирает пленку с подложки при движении Плиты 1.

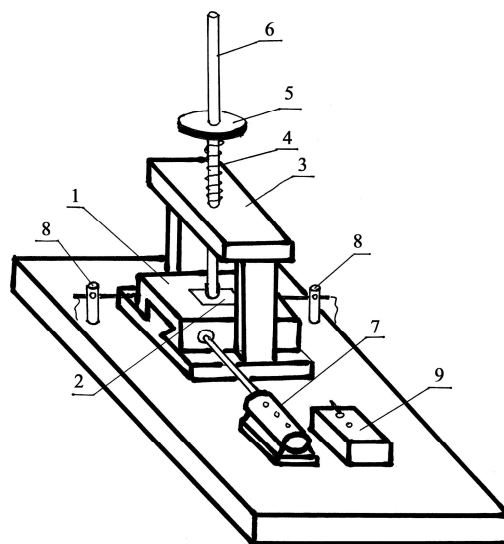


Рисунок 1. Схема установки для исследования относительной механической прочности. 1 – плита, 2 – ниша для исследуемой пленки, 3 – стойка, 4 – пружина, 5 – диск, 6 – стержень, 7 – электродвигатель, 8 – шупальца и 9 – блок электропитания.

На Диск 5 стержня кладутся грузы таким образом, что пленка стирается с подложки после нескольких проходов нагрузки. Таким образом прочность пленки при постоянной нагрузке измеряется числом проходов, которое требуется для полного истирания пленки с подложки.

При исследовании зависимости механической прочности пленок Yb_5Sb_4 от температуры подложки эксперименты были проведены на пленках одинаковой толщины, равной 1.2 мкм, при одинаковых нагрузках на пленку, равной 300 г. Пленки приготовлены при температурах подложки начиная с 1080 К и кончая 1280 К через каждые $\sim 30 - 40$ К. Другие параметры напыления были одинаковыми в пределах ошибки эксперимента.

Результаты и обсуждение

Эксперименты показали, что при температурах подложки ниже 980 К пленки имеют плохо сформированную структуру, а выше 1300 К являются двухфазными: содержат Yb_4Sb_3 и YbSb . В интервале температур 1010 – 1280 К пленки однофазны и имеют состав, соответствующий Yb_5Sb_4 .

Пленки напыленные при температуре подложки в указанных пределах имеют ромбическую структуру с параметрами решетки: $a = 8.11$, $b = 15.95$ и $c = 24.34$ Å, что хорошо согласуется с данными для объемных кристаллов [5]. Согласно рентгеновскому микроанализу, пленки содержат 55.6 ат.% Yb и 44.4 ат.% Sb.

По произведенным измерениям построена графическая зависимость прочности пленок Yb_5Sb_4 от температуры подложки при приготовлении пленок (**Рисунок 2**). Прочность пленок, полученных при температуре подложки 1010 К принята за единицу. Как видно из графика прочность возрастает с увеличением температуры подложки примерно до 1200 К. А при дальнейшем повышении температуры до 1280 К, прочность возрастает медленнее и кривая как-бы переходит в состояние насыщения.

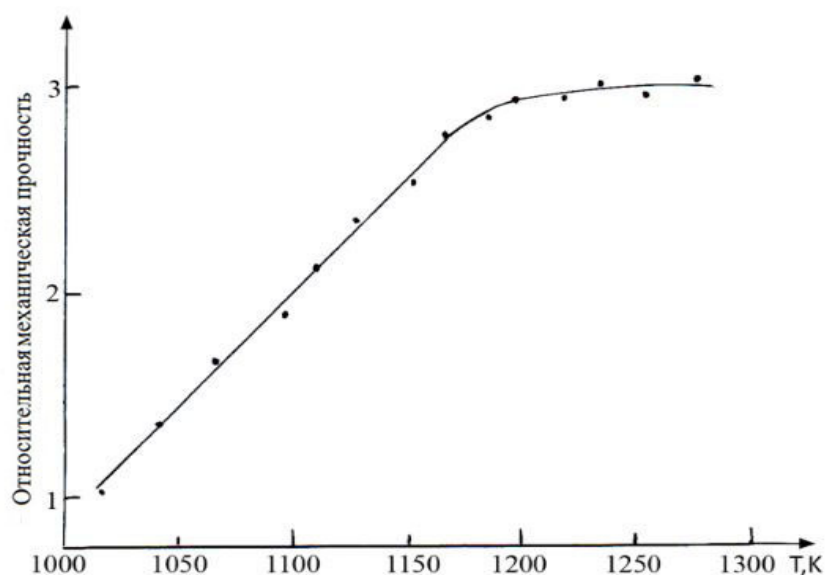


Рисунок 2. Зависимость относительной механической прочности пленок Yb_5Sb_4 от температуры подложки при напылении пленок.

Если при температуре подложки в 1080 К для стирания пленки при нагрузке на трущуюся пленке в 300 г нужно произвести в среднем 31 стираний, то при температуре 1280 К число стираний доходит до 98.

Увеличение механической прочности пленки, по видимому, объясняется как резким увеличением прочности прилипания, так и теми изменениями в структуре пленки и подложки, которые сопутствуют повышению температуры.

Заключение

Методом стирания изучена зависимость механической прочности пленок Yb₅Sb₄ от температуры подложки при напылении. Показана, что с увеличением температуры подложки в области 1010 – 1200 К механическая прочность линейно увеличивается почти в три раза, а в области 1200 – 1280 К достигает насыщения и остается постоянной. Высказано предположение, что увеличение прочности связана как с улучшением адгезии так и кристаллическим совершенством структуры пленок.

Ссылки

- [1] А. В. Панин, А. Р. Шугуров, К. В. Осомов. Исследование механических свойств тонких пленок Ag на кремниевой подложке методом наноиндентирования. Физ. твер. тела, 2006, 47, 1973-1977.
- [2] M. Ruru, O. Satin, S. Ozarstan, A. E. Ormetin. Fabrication and mechanical and electrical characterization of rare earth permanent magnet SmCo₅ films. J. Alloys Comp., 2017, 694, 726-732.
- [3] И. Табатадзе, З. Джабуа. Относительная механическая прочность монокристалла эрбия. Nano Studies, 2016, 13, 79-82.
- [4] К. Д. Синельников, И. Н. Шкляревский. Зависимость механической прочности алюминиевых покрытий от температуры стекла подложки. Тр. Харьковского гос. унив., 1950, 2, 9-13.
- [5] F. Bodnar, H. Steinfink. The phase equilibria and crystal chemistry of the intermediate phases in the ytterbium–antimony system. Inorg. Chem., 1967, 6, 1951-1957.

MORPHOLOGICAL CHANGES IN VAPOR GROWN Zn AND ZnO NANO- AND MICROSTRUCTURES

A. Jishiasvili, Z. Shiolashvili, N. Makhatadze,
A. Chirakadze, V. Gobronidze, T. Gagnidze, D. Jishiasvili

Georgian Technical University
Vladimer Chavchanidze Institute of Cybernetics
Tbilisi, Georgia

ajishiasvili@gmail.com
achikochirakadze@gmail.com
d_jishiasvili@gtu.ge

Accepted December 13, 2021

Abstract

Zn-based crystalline nano- and micromaterials were synthesized by the pyrolytic technology at 410°C. The powders of ammonium chloride, ZnO and Zn served as source materials. At first, while the Si substrate temperature was rising up to 410°C, the ZnO microcrystals were produced by the interaction of ZnCl₂ vapor with water molecules. After the consumption of ammonium chloride and the formation of an oxygen deficient environment, the metallic Zn was providing the Zn vapor to the substrate. The hexagonal ZnO microcrystals with prismatic habit were produced, together with hexagonal crystalline Zn platelets. Finally, when the metallic Zn in the source was also completely consumed, the hollow ZnO microspheres were formed.

Introduction

As it is well known, the properties of nanomaterials strongly depend on their morphology [1 – 3]. The new shape of nanomaterials can give rise to some new properties, thus increasing their functionality. In some cases, the morphological changes may also alter even their toxicity and biocompatibility [4].

ZnO is a well-studied semiconductor, which attracts great attention because of its unique properties, including a wide direct band-gap, piezoelectric and lasing ability, high thermal and chemical stability. Besides, ZnO is an environmentally friendly material, because it has low toxicity and high biocompatibility [5 – 8]. ZnO has an inherent ability to form nanomaterials with a variety of morphologies. The number of shapes that can get ZnO nanomaterials is compatible with the well-established large number of morphologies that can take the carbon-based nanostructures.

Recently, we have developed the new pyrolytic technology for the vapor growth of nanomaterials. The novelty of this technology is based on the application of gaseous products formed after thermal decomposition of ammonium chloride (NH₄Cl). Work aims to synthesize the Zn-based nano- and micromaterials using this technology and to study their morphology.

Experimental

The developed technology was described in our previous work [9]. Here, we will briefly consider some of its details.

The nanomaterials were produced in the vertical quartz reactor, heated by an external furnace up to 550°C. The mixture of NH_4Cl , ZnO and Zn powders was done on its bottom. The Si substrate was located at 2 cm distance from the source powders and was heated by the convective flow. NH_4Cl decomposed beginning from 195°C, forming gaseous HCl and ammonia [10]. Starting from 260°C the chemically aggressive hydrogen chloride reacted with ZnO producing volatile ZnCl_2 and water molecules, which served as oxidizing species.

During the first growth stage, which lasted 40 min, the substrate temperature was gradually increased up to 410°C and then stabilized. During this time the ammonium chloride in the source was completely consumed. Until NH_4Cl was completely depleted, the ZnO crystals were produced on the Si substrate due to the gas-phase reaction between ZnCl_2 and H_2O , or residual oxygen. In the second growth stage the Zn powder in the source was the only Zn supplier to the substrate and the residual oxygen molecules were the only oxidizing species in the reactor. In these oxygen-deficient conditions the Zn rich material was growing on the substrate. In approximately 30 min the Zn powder in the source was also depleted and the process was transformed in to the annealing of grown product in the residual oxygen. This third growth stage lasted for 20 min. All three growth stages were performed in one closed technological cycle without interruption of the process.

The morphology and composition of synthesized material was analyzed using the SEM (Scanning Electron Microscope) Tescan Vega-3 XMU equipped with EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) and PCL (Panchromatic CathodoLuminescence) imaging methods. The structure was studied by XRD (X-Ray Diffraction) method on Rigaku SmartLab-10 instrument.

Results and discussion

As outlined in the previous section, in the first growth stage, the water vapor and residual oxygen served as oxidizing species for ZnCl_2 vapor. The former is thermodynamically favorable at temperatures below 270°C, and the latter – below 470°C. According to [11], 91.3% of the chemical reaction between ZnCl_2 and oxygen occurs in the gas environment and then adsorbs on the substrate. Zn atoms can be produced at the substrate also by the interaction of Si with ZnCl_2 , yielding Zn and highly volatile SiCl_4 . This reaction may proceed spontaneously, as it has a negative Gibbs energy ranging from –37 kJ/mol at 300°C to –21 kJ/mol at 410°C. The produced Zn may be oxidized, forming ZnO.

Figure 1a shows the SEM image of the synthesized ZnO granular layer. The sizes of crystals vary in a wide range and the size of the longest one was 5 μm . As is known, ZnO has a direct band-gap and high luminescence ability. **Figure 1b** represents the PCL image of the same region. All crystals that are shown in **Figure 1a** are luminescent, indicating the formation of microcrystals with the same composition and structure. XRD pattern in **Figure 1c**, also confirmed the synthesis of hexagonal ZnO microcrystals.

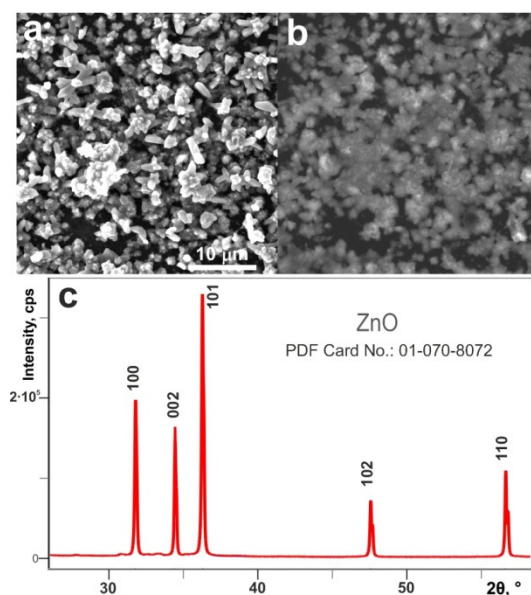


Figure 1. ZnO nanocrystals produced in first growth stage (a), corresponding PCL image (b) and XRD pattern of same granular layer (c).

It should be mentioned that the seeding of ZnO crystals on a solid surface from the vapor is quite difficult due to thermodynamic restrictions and it is common practice to form the initial ZnO seeds on a substrate [12]. No seeding layer was used in our technology. A high nucleation rate of ZnO crystals can be explained by the initial treatment of a substrate in HCl vapor during the growth and by the formation of Zn atoms on the Si surface, which are ideal sites for the nucleation of ZnO vapor [13]. In the second growth stage, the metallic Zn powder served as a source of Zn vapor. In this stage, the ammonium chloride was consumed and hence the oxidizing water molecule concentration was low.

The crystalline Zn and ZnO both have hexagonal structures. However, there is a great difference in the surface properties of their facets. The Zn terminated basal (0001) facet of ZnO has the highest surface energy and chemical activity [13]. ZnO crystals usually grow along c-axis, which is perpendicular to Zn (0001) surface. In contrast to this, the {0001} facets of metallic Zn have a lowest surface energy. They are chemically inert, more stable, and resistive to oxidation [14]. Accordingly, the metallic Zn nano- and microcrystals naturally grow laterally by expanding their chemically active {10 $\bar{1}$ 0} or {11 $\bar{2}$ 0} facets and forming plate-like layers.

Figure 2 represents images of material formed on Si substrate in the second growth stage. In the oxygen-deficient atmosphere, the spherical particles were produced with maximum sizes reaching tens of μm . The spheres were growing on the granular ZnO layer, which was produced in the first growth stage. The detailed analysis revealed that the spheres had a layered structure. The thicknesses of layers vary in the range of 100 – 200 nm. They were composed of Zn plates with embedded ZnO nanocrystals having the same lateral sizes. The enlarged view of a stack of such layers with spherical shapes is shown in **Figure 2b**. It should be emphasized that according to the phase diagram of Zn–ZnO system [14], the solubility of oxygen in Zn is very low. Accordingly, in the oxygen-enriched Zn layer at a substrate temperature of 410°C (which is close to the Zn melting point), the spontaneous segregation of Zn and ZnO phases is expected. The XRD pattern confirmed the presence of both Zn and ZnO phases (**Figure 2c**). The growth of pure Zn and ZnO nanocrystals was observed on the surfaces of spheres.

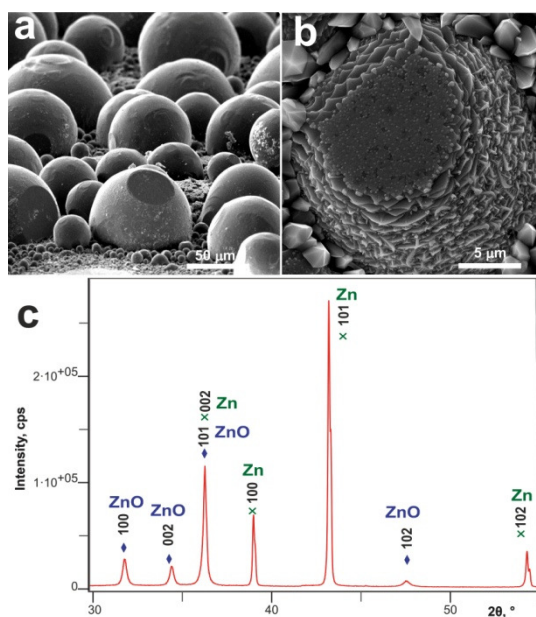


Figure 2. SEM images of layered microspheres produced in second growth stage (a and b) and XRD pattern of grown microspheres (c).

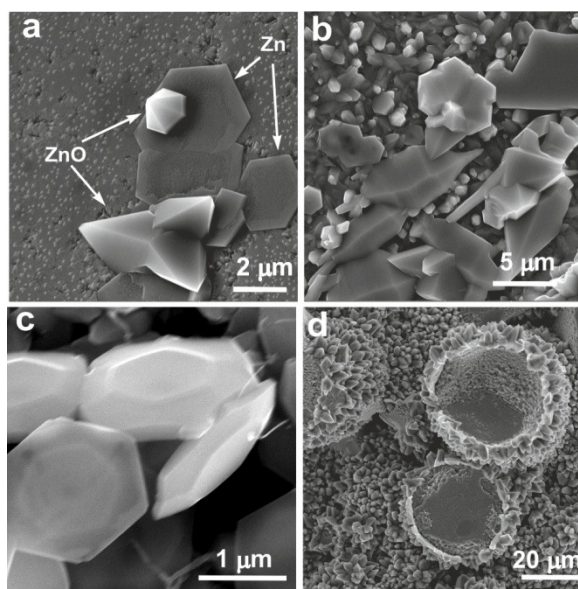


Figure 3. Zn and ZnO microcrystals synthesized in second stage (a and b), ZnO hexagonal microdiscs formed in same stage (c) and hollow microsphere produced by ZnO microcrystals in third stage (d).

ZnO and Zn crystals, that were growing on the layer of Zn with embedded ZnO nanocrystals, are shown in **Figure 3a**. They both have a hexagonal base. However, the lower crystal has a distorted hexagonal prism appearance, while the upper forms a regular shape. The prismatic habit indicates that the growth of ZnO was kinetically controlled and it was growing along the c-axis. In contrast to this, the Zn crystals had the shape of hexagonal planes. They were growing laterally and some of them merged during the in-plane growth. The pores and steps with smooth surfaces on Zn hexagon surfaces indicate that, at this temperature, Zn

evaporates from the plates. Some morphologies of ZnO microcrystals, which are grown on the granular ZnO layer, are shown in **Figures 3b** and **3d**. They include distorted hexagonal prisms and hexagonal discs with a thickness of ~ 500 nm. One of the interesting morphologies that were formed in the third growth stage is represented in **Figure 3d**. The hollow microspheres, with shells consisting of ZnO nanocrystals, were produced from layered spheres. The third growth stage was simple annealing of previously grown material in the residual oxygen-containing environment. At 410°C the vapor pressure of Zn is high reaching 0.12 Torr. This caused the out-diffusion of Zn from the core of the sphere to its surface, where it was oxidized producing ZnO nanocrystals. Gradually, the dense shell of ZnO nanocrystals was produced, which hermetically encapsulated the core. With time, the internal pressure of Zn vapor increased and, at a certain critical pressure, the shell exploded, producing the hollow microsphere.

Conclusions

The Zn and ZnO-based micromaterials were produced by the pyrolytic technology using NH_4Cl , ZnO and Zn powders as sources. The interaction of gaseous products formed after decomposition of NH_4Cl , with ZnO caused the synthesis of volatile ZnCl_2 and H_2O . The developed technology had three stages. In the first stage, the sources and substrate were heated up to 550 and 410°C respectively, during the first 40 min. Also, approximately at that time, the NH_4Cl powder was consumed and the following second stage proceeded in the oxygen-deficient environment in the presence of Zn vapor produced due to the evaporation of Zn source. The third stage was an annealing of produced material in the same oxygen-deficient ambient.

The layer of granular ZnO with sizes up to $5\text{ }\mu\text{m}$ was formed in the first stage.

In the second stage, the layered microspheres were synthesized. The layers comprised $100 - 200$ nm thick merged Zn plates with embedded ZnO nanocrystals. The microsphere was a stack of these layers. On the surfaces of these spheres, the hexagonal ZnO microcrystals were growing, together with hexagonal Zn microplates.

At the end of the third stage, the hollow microspheres were produced from the microspheres. They were synthesized by the transformation of Zn-rich microspheres. The formation mechanism included Zn outdiffusion from the core, growth of ZnO crystalline shell around the Zn-rich spherical core, and its hermetic encapsulation. These processes were followed by the explosion of a core due to the increased Zn vapor internal pressure and formation of hollow ZnO microspheres.

Acknowledgment

This work was supported by Shota Rustaveli National Science Foundation of Georgia (SRNSFG): Grant # YS-19-087.

References

- [1] A. Sulciute, K. Nishimura, E. Gilshtein, F. Cesano, G. Viscardi, A. G. Nasibulin, Y. Ohno, S. Rackauskas. ZnO nanostructures application in electrochemistry: Influence of morphology. J. Phys. Chem. C, 2021, 125, 1472-1482.

- [2] S. A. Afolalu, S. B. Soetan, S. O. Ongbali, A. A. Abioye, A. S. Oni. Morphological characterization and physio-chemical properties of nanoparticles – Review. *IoP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 2019, 640, 012065, 1-11.
- [3] A. H. Abdelmohsen, W. M. A. El Rouby, N. Ismail, A. A. Farghali. Morphology transition engineering of ZnO nanorods to nanoplatelets grafted Mo_8O_{23} – MoO_2 by polyoxometalates: Mechanism and possible applicability to other oxides. *Sci. Rep.*, 2017, 7, 5946, 1-26.
- [4] S. P. Melegari, C. F. Fuzinato, R. A. Goncalves, B. V. Oscar, D. S. Vicentini, W. G. Matias. Can the surface modification and/or morphology affect the ecotoxicity of zinc oxide nanomaterials? *Chemosphere*, 2019, 224, 237-246.
- [5] A. Galdamez–Martinez, G. Santana, F. Guell, P. R. Martinez–Alanis, A. Dutt. Photoluminescence of ZnO nanowires: A review. *Nanomaterials*, 2020, 10, 857, 1-23.
- [6] A. Barzinjy, S. Hamad, H. Azeez. Structure, synthesis and applications of ZnO nanoparticles: A review. *Jordan J. Appl. Sci.*, 2020, 13, 123-135.
- [7] J. Piqueras, P. Hidalgo. Growth of metal oxide nanostructures by thermal oxidation of metals under influence of external electric fields and electric current flow. *Physica Status Solidi A*, 2021, 2100323, 1-8.
- [8] M. A. Borysiewicz. ZnO as a functional material, a review. *Crystals*, 2019, 9, 505, 1-29.
- [9] A. Jishiashvili, Z. Shiolashvili, D. Jishiashvili, A. Chirakadze, N. Makhatadze. Growth of ZnO microcrystals from Zn and Cu chloride precursors. *Bull. Georgian Natl. Acad. Sci.*, 2021, 16, 2, 23-29.
- [10] V. A. Borisov, A. N. D'yachenko, R. I. Kraidenko. Reaction of zinc oxide with ammonium chloride. *Russian J. Inorg. Chem.*, 2012, 57, 4, 499-501.
- [11] H. Wang, K. Dong, R. Zhu. Experimental validation of the reaction mechanism models of dechlorination and [Zn] reclaiming in the roasting steelmaking zinc-rich dust process. *High Temp. Mater. Proc.*, 2020, 39, 107-116.
- [12] R. B. Saunders, E. Mc Glynn, M. O. Henry. Theoretical analysis of nucleation and growth of ZnO nanostructures. *Cryst. Growth Des.*, 2011, 11, 4581-4587.
- [13] J. Zheng, L. A. Archer. Controlling electrochemical growth of metallic zinc electrodes: Toward affordable rechargeable energy storage systems. *Sci. Adv.*, 2021, 7, 1-19.
- [14] H. A. Wriedt. The O–Zn (oxygen–zinc) system. *J. Phase Equil.*, 1987, 8, 2, 166-167.

NANOCOMPOSITE HYDROGELS AND THEIR APPLICATION FOR ENVIRONMENTAL REMEDIATION: IN REVIEW

H. Kurama

Eskisehir Osmangazi University
Boron Application and Research Center
Eskisehir, Turkey
hkurama@ogu.edu.tr

Accepted December 14, 2021

Abstract

Over the last years, nanotechnology has been implemented in almost all branches of human live. Until now, numerous nanomaterials have produced and used to eliminate inorganic and organic species from wastewater effluents, in many cases, these are found more efficient than the conventional adsorbents. Within these attempts, hydrogels as a group of polymeric materials have received high interest in recent years. The hydrophilic structure of which renders them capable of holding large amounts of water in their three-dimensional networks. The extensive employment of these products in a number of industrial and environmental areas has considered being of prime importance. In this paper, the fundamental concepts, classification, physical and chemical characteristics, production methods and technical feasibility of their utilization is reviewed based on the composite hydrogel. A special attention has given to utilization of them for wastewater purification especially for the effluent received from textile industry.

1. Introduction

One of the extremely major problems facing the modern world is the shortage of natural resources and the environmental pollution resultant from industrial activities. There is no doubt that water is an important natural resource and it needs protection. However, rapid industrialization and urbanization since 1940's has continuously reduced the quality of water due to the addition of large amounts of pollutants such as pesticides, petroleum hydrocarbons, heavy metals, polychlorinated biphenyls, and synthetic dyes to the receiving environment [1]. These necessities to innovate among traditional techniques to be able to apply efficient processes in such a way that contaminants can be removed or even recovered to be reincorporated into productive processes [2]. Although, several physical, chemical and biological treatment methods have been developed and successfully adopted in to the industry to solve this problem, in recent years, adsorption technique has been re-gaining interest due to its own advantages on the removal of stable pollutants, flexible process design, process economy and capability of effectively removing heavy metals at very low concentration (1 – 100 mg/L) [3]. In adsorption, one of the key parameter that influences treatment recovery is the adsorbent

material. Therefore, adsorbent materials are of great scientific and technological interest owing to their ability to interact with specific substances and efficiently separate them from a mixture. Among the materials that have been practiced as adsorbents, the inorganic particles and polymers / biopolymers are the most preferred materials. Most of them have acceptable adsorbent capacities on their own, but recently, the generation of polymeric matrices in the form of hydrogel reinforced with inorganic materials or mixtures of polymeric networks has been explored as innovative material to improve or increase the adsorption capacity. Composite hydrogels combine effective adsorption, high specific surface area and easy applicability, so they represent a great alternative for the elimination of heavy metal ions or organic substance present in aquatic ecosystems [3].

Within the well-known pollutants, heavy metals and perfluoroalkyl substances or organic dyes are representing major contaminant. Dyes have been linked to a variety of health problems in humans and aquatic life. Various industries such as textile, leather, paper, cosmetics, medicine, and food factories use dyeing for nylon, wool, silk, plastics or biological stains. More than 10.000 different dyes and pigments are known to be used in industries, and 0.7 million tons of synthetic dyes are produced annually worldwide, as reported by Saratale, et al. [4], an approximately 280.000 tons of textile dyes are discharged every year. 10 – 15% of the approximately 10^5 tons of dye produced globally each year are released into the environment. To minimize the negative environmental consequences of dye release, improved water remediation systems are needed. Several strategies for removing dyes from the environment have been investigated, including chemical oxidation, membrane filtration, ion exchange, and most commonly, adsorption [5]. Activated carbon is the primary adsorbent material employed for water purification because of its high capacity, porosity, and versatility in adsorbing different pollutants. Despite these useful properties, making and regenerating activated carbon is costly, leading researchers to explore alternative adsorbents. Attempts have therefore been made by many researchers to find inexpensive alternatives. Most research undertaken for that purpose has focused on the use of polymer based composites (hydrogel) due to their sustainable sourcing, biodegradability and low cost.

2. Hydrogel

Hydrogel can simply be described as a three-dimensional hydrophilic polymer material. It can be classified as natural, synthetic or hybrid, depending on the source of the constituting polymers. The hydrophilic groups within the structure such as hydroxyl, carboxyl, and amide that allow it swell in water and hold a large amount of water. The chemical and physical crosslinking of the individual polymer chains ensure that the hydrogel remains stable to a certain extent. This can be performed in a number of ways such as by covalent bonds (chemically), using ionizing radiation to generate main-chain free radicals which can recombine as crosslink junctions, crosslinked by non-covalent interactions as entanglements, electrostatics, and crystallite formation (physically) or by a combination of both. The cross-linked polymer network is highly sensitive to stimuli such as solvent composition, solutes, pH, temperature, electric field, and light [6].

Around 1900, the term 'hydrogel' first appeared in the scientific literature when it was used to describe a colloidal gel of inorganic salts [7]. Hydrogels as we know them today were first reported in 1960 by Wichterle & Lim [8], cross-linked macromolecular networks swollen

with water. In the two decades following this discovery, hydrogel research has been focused mainly on relatively simple, chemically crosslinked synthetic polymer networks. In this period, PAM (PolyacrylAMide) is an important hydrogel-forming polymer. Although it was initially used in industrial applications such as agricultural gels, extensive researches has also been performed within this stages as potential candidates for biomedical applications especially for the physical retention of cells and enzymes. PAM gels have still keeping their importance as the basic starting polymeric material. They have recently found widespread biomedical application as soft tissue fillers, augmentation materials and adsorbent for environmental applications. Then, starting in the seventies, a different concept of hydrogels gained prominence: second-generation materials that can respond to specific stimuli, such as changes in temperature, pH, or the concentration of certain molecules in solution. These specific stimuli can be used to trigger similar specific events such as polymerization of the material, a drug delivery, or the formation of an in situ pore. Finally, third-generation hydrogels focused on the research and development of stereocomplex materials. A detail of the historical progress of the hydrogel for biomedical use can be found in the recent paper released by Buwalda, et al. [9].

2.1. Production of hydrogels

Most hydrogels are formed by polymerization of vinyl monomers containing hydrophilic groups with multifunctional vinyl monomers or by crosslinking reactive functional groups of hydrophilic polymers. Various agents are used to promote cross-linking. Temperature, UV (UltraViolet) or gamma radiation, magnetic field, electric field, pressure and sound are the main crosslinking agents for physical crosslinking while for chemical crosslinking, ionic solvents and enzymes are generally used [10 – 12]. It is assumed that chemical crosslinking is a powerful method that produces strong and mechanically stable hydrogels. By manipulating the chemistry of the hydrophilic segments in the polymers and degree of crosslinking, hydrogels may be tailored to exhibit specific properties [13]. Main components of the hydrogel synthesis process are monomer, cross linker and initiator (Figure 1).

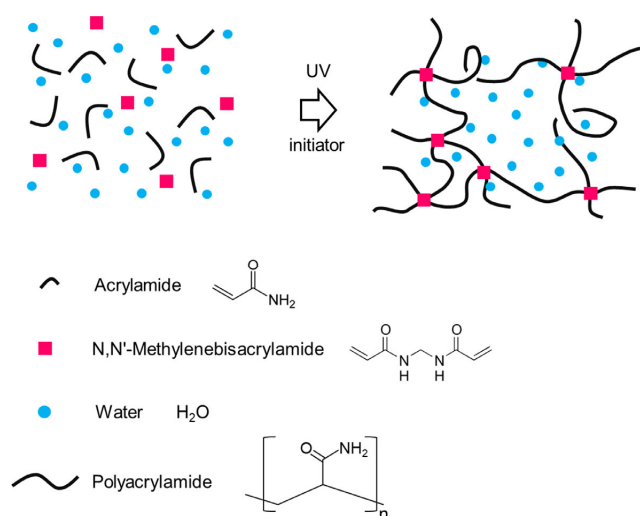


Figure 1. Synthesis of PAM hydrogel. Precursor is mixture of acrylamide as monomer, crosslinker (N,N'-methylenebisacrylamide) as initiator and water [14].

Beginning with 1960, several synthesis methods has been offered in literature. According to [15], these methods may classify mainly as follow:

- Bulk polymerization (**Figure 2**) occurs by combining two or more monomers with the aid of a suitable initiator for hydrogel formation. In this polymerization, the monomers form a homogeneous hydrogel composition.
- Solution polymerization / crosslinking (**Figure 3a**) occurs by reacting ionic and neutral monomers together with the appropriate crosslinking material. The reaction is initiated with the help of UV light or using a redox initiator system.
- Suspension polymerization or reverse suspension polymerization (**Figure 3b**) occurs by dispersing the initiator as a homogeneous mixture in the hydrocarbon phase as well as the monomers.

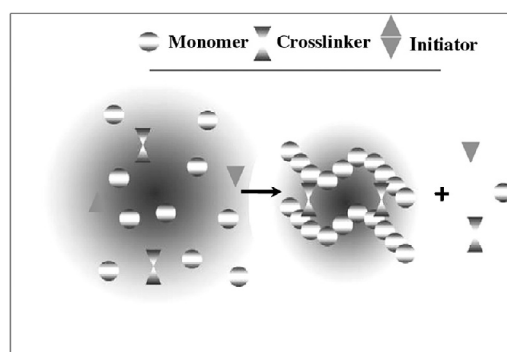


Figure 2. Bulk polymerization [15].

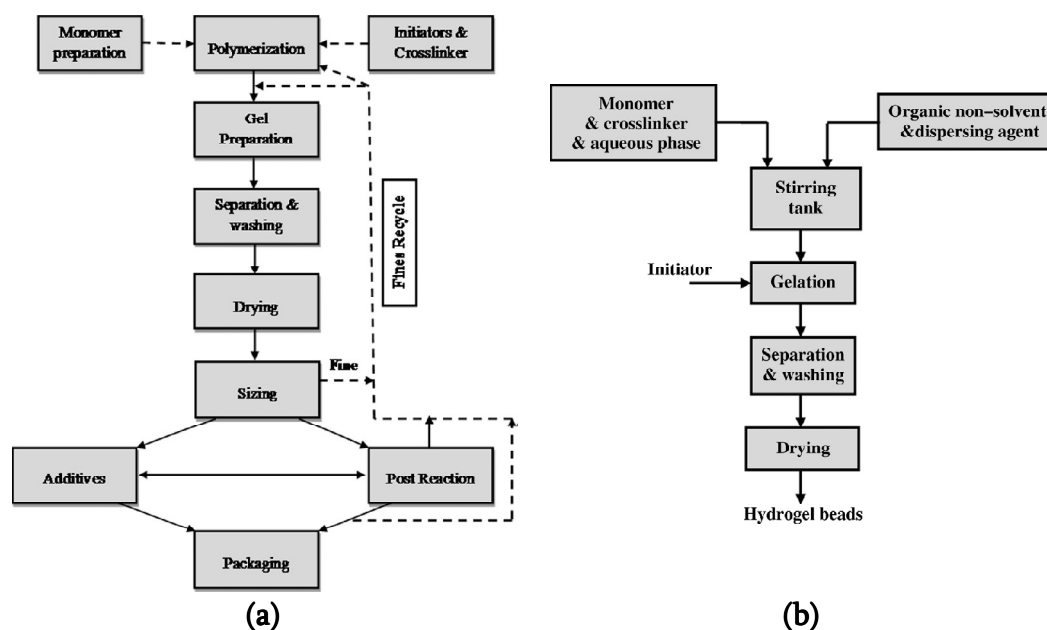


Figure 3. Schematic flowsheets of solution (a) and suspension (b) polymerizations [15].

The suspension polymerization process flow sheet of **Figure 3b** is very similar to the solution polymerization process, with the exception that water replaces the solvent and the reactor operates adiabatically. Polymerization by irradiation involves the use of high energy radiations such as electron beams / gamma rays as an initiator to prepare the hydrogel. As simply discussed above, today, hydrogels can be used in a wide range of applications from biomedical applications to environmental use.

For these applications, although biomedical usage consists of the main part of the performed researches and applications, its usage as adsorbent for the treatment of harmful impurities from wastewater in environmental applications is also one of the prominent research areas. The functional groups in the 3D network perform a selective and effective adsorption process by making the equivalent bond with the target molecules, the amorphous and soft structure of the hydrogel adversely affects the adsorbent stability during the process, and also requires long processing times to reach the desired adsorption capacity. Furthermore, hydrogels with chemical crosslinks need to undergo extensive purification steps to remove toxic crosslinking reagents prior to use, complicating their production [15]. Therefore, the new approach is the production of composite hydrogel where the synergistic effect is created by strengthening the polymeric structure with organic or inorganic additives. The presence of inorganic matter in the hydrogel composition modifies the strength properties of conventional hydrogel. Inorganic additives can be metallic nanoparticles, as well as oxides (graphene oxide) and nano- or micro-sized clay minerals such as kaolin, bentonite, montmorillonite. In this context, montmorillonite and bentonite are the most preferred mineral additives due to their high adsorption capacities for organic compounds and high polymer–clay interface reactions.

2.2. Nanoparticles and fabrication of nanocomposites

Nanoparticles are of scientific interest as they act, as bridges between bulk materials and atomic or molecular structures. A bulk material has constant physical properties regardless of its size, but at the nanoscale, size-dependent properties are getting important. The interesting and unexpected properties of nanoparticles can be attributed to the large surface area, and this dominates the contributions made by the small bulk of the materials. For example, titanium dioxide imparts a self-cleaning effect when it is nanosized, nanoparticles of zinc oxide have superior UV blocking properties compared to their bulk substitute; therefore, they are often used in the preparation of sunscreen lotions. The usage of nanoparticles dates back to the Roman time, in the 4th c. the famous Lycurgus cup (Figure 4) made of dichroic glass, as well as in the 9th c. in Mesopotamia for creating a glittering effect on the surface of pots. Pottery from Middle Ages and Renaissance often retains distinct gold or copper colored metallic glitter. This luster is caused by a metallic film that was applied to the transparent surface of a glazing [16].



Figure 4. Famous “Lycurgus Cup” is one of earliest known uses of nanotechnology in human history [17].

Polymers are often reinforced with various sized fillers to overcome some of the limitations of polymers and thus expands their applications. Nowadays, composite materials represent one of the most active fields in the polymer industry. Many different types of fillers, carbon black, calcium carbonate, glass fibers and talc in the micrometer size range have been added into polymers to provide an improvement of the final product properties. However, this improvement could only be achieved at high filler concentrations, which lead to an increase in the viscosity of the material and, hence, problems in processing. In case of micrometer size, in recent years, it has been observed that the addition of just a small quantity of nano-sized layered materials greatly improved the properties of virgin polymers without affecting their processability [18].

Nanocomposite materials are multi-phase materials in which at least one of the phases is in the Nano Space. In general, nanomaterials provide reinforcing efficiency because of their high aspect ratios. The properties of a nanocomposite are greatly influenced by the size scale of its component phases and the degree of mixing between the two phases. Depending on the nature of the components used and the method of preparation, the final properties of the composite material are significantly affected. Today, nanocomposite materials are used as viable alternatives to overcome the limitations of different engineering materials. It offers completely new application opportunities to solve changing barriers in fields such as medicine, pharmaceutical industry, electronics, environmental and energy industry. Composed of metallic and polymeric materials, the nanocomposite material provides an advantage in maintaining properties such as overcoming defects. These materials represent the multiphase transition of matrix material and reinforcement material. The reinforcement material is a dispersed phase, usually organic or inorganic nano particles, glass fiber, organic fiber, etc. Fibrous materials such as, matrix material is a continuous phase and includes metallic, inorganic non-metallic and polymer matrix materials. Therefore they are classified mainly into three classes: metal matrix, ceramic matrix and polymer matrix nanocomposites [19, 20].

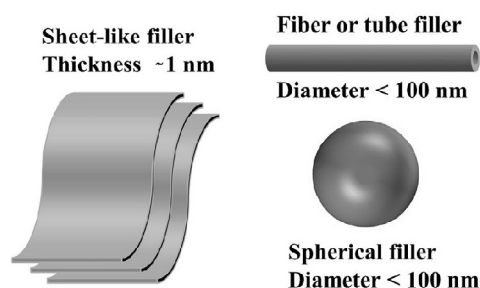


Figure 5. Schematic diagrams of three types of nanoscale fillers [21].

Depending on the dimensions and the type of the dispersed nanoscale filler or additives, polymer nanocomposites can also be categorized into three major classes (Figure 5). In the first class, the two dimensional (2D) nanoscale fillers such as layered silicate, graphene or MXene in the form of sheets of one to a few nanometer thick and of hundreds to thousands nanometers long are present in polymeric matrices. In the second type, two dimensions are in nanometer scale. These nanoscale fillers include nanofibers or nanotubes, e.g., carbon nanofibers and nanotubes or halloysite. The third type is the nanocomposites containing nanoscale fillers of three dimensions in the order of nanometers. These nanoscale fillers are iso-dimensional low aspect ratio nanoparticles such as spherical silica, semiconductor nanoclusters and quantum dots.

More information on the modifying effects of various nanofillers on mechanical and physical properties of polymer nanocomposites, the three basic aspects of processing, characterization and properties were critically reviewed recently by Fu, et al. [21].

2.2.1 Nano composite hydrogel (NCH)

As briefly discussed above, basic or pristine hydrogels usually suffer from low mechanical strength and limited stiffness due to their intrinsic structural inhomogeneity and lack of effective energy dissipation mechanism. Therefore, several affords have been performed to develop a new kind of hydrogel material with high mechanical properties for practical applications in literature. Various hydrogels fabricated by different methods have been reported [22 – 25], such as double-network hydrogels (DN gels), nanocomposite hydrogels (NC gels), tetra polyethylene glycolhydrogels (tetra-PEG hydrogels), sliding-ring hydrogels, macromolecular microsphere composite hydrogels, and physical interaction hydrogels (including hydrogen bonding, dipole–dipole interaction, hydrophobic interaction, and electrostatic interaction). Within these possibilities, addition of nanomaterials with different bases is accepted as the most preferred method used to attain nanocomposite hydrogels with desired properties. Carbon-based nanomaterials (carbon nanotubes or graphene, nanodiamonds), polymeric nanoparticles (dendrimers and hyper-branched polymers), inorganic / ceramic nanoparticles (hydroxyapatite, silicates and calcium phosphate) and metal / metal oxide nanoparticles (gold, silver, graphene, iron-oxides, and graphene oxide) can be given as an examples of these nanomaterials. Among these, clay-based materials have a privileged importance due to their cost advantages, biocompatibility and widespread uses.

Historically, the term of clay can be described a material consists of small inorganic particles (part of soil fraction less than 2 mm), without any definite composition or crystallinity. Clay minerals are usually of a layered type and a fraction of hydrous, magnesium, or aluminum silicates. Every clay mineral contains two types of sheets, tetrahedral (T) and octahedral (O). Hectorite, saponite, and montmorillonite are the most commonly used smectite type layered silicates for the preparation of nanocomposites.

It was noted that the characteristic properties of hydrogels including the mechanical and thermal properties are able to be largely affected by the content of added clays [26]. These properties can be significantly enhanced when clay minerals are incorporated into the polymer matrix [20], because the increasing the clay amount will lead to an increase in the crosslink density. They revealed that these hydrogels showed very high elongation at break, close to or greater than 1500% and their tensile properties strongly depended on the content of clay. The increase of modulus and strength values is proportional to the content of clay. In addition, clays can improve the higher toughness of hydrogels based on the formation of an intercalated architecture with more cross-linking points [27]. The incorporation of clay nanoparticles into polymer matrices leads to development of more strong materials with higher glass transition temperature and mechanical properties. However, long-standing problems for polymer–clay nanocomposites include true exfoliation of clay particles in discrete layers, homogeneous distribution of clay layers throughout the polymer, and randomness of clay sequences. It is important to know that the physical mixture of polymer and layered silicate always may not form nanocomposites with desired properties. Solid layered silicates usually contain hydrated Na^+ or K^+ ions. To make layered silicates miscible with other polymer matrices, hydrophilic

silicate surface mostly be converted to an organophilic surface, which can be accomplished by ion exchange reactions with cationic surfactants, e.g., $\text{Na}_x(\text{Al}^{2-x}\text{Mg}_x)(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ sodium montmorillonite-type layered silicate clays are available as μm size tactoids, which consists of several hundreds of individual plate-like structures with dimensions of 1 μm : 1 nm. These are held together by electrostatic forces (gap in between two adjacent particles, 0.3 nm). The most difficult task is to break down the tactoids to the scale of individual particles in the dispersion process to form true nanocomposites, which has been a critical issue in current researches [28]. The more detail on exfoliation or intercalation especially for clay-nanocomposites can be found recent paper published by Yıldız & Kurama [29]. **Figure 6** shows some structures of such kind. The development of these properties is the main reason for the research on hydrogel–nanoparticle composite materials obtained with improved mechanical strength. For example, silica nanoparticle hydrogel composite materials, silica nanoparticles and modified poly ethylene glycol seen in recent studies have shown much improvement in tissue adhesive property, mechanical stiffness and bioactivity.

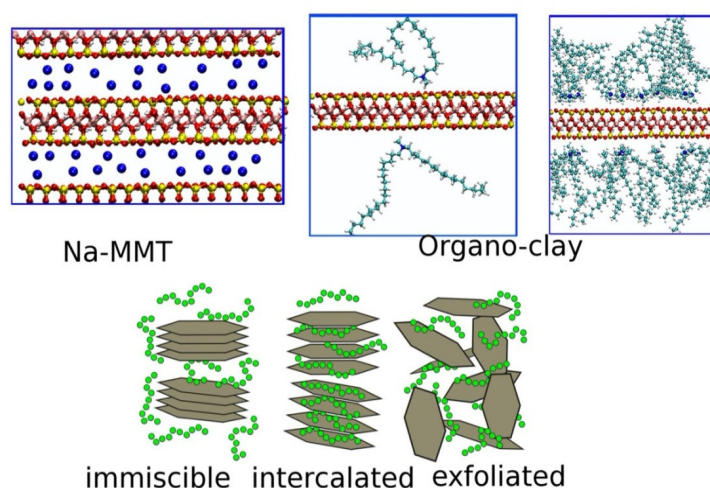


Figure 6. Atoms are colored as follows: Al = pink, Au = yellow, O = red, H = white, Na = blue, C = cyan [30].

Apart from clay-hydrogel composite structures a variety of functional graphene-based composites fabricated by chemical modifications or non-covalent functionalizes. However, the strong interaction of p–p band structure between graphene sheets makes them hydrophobic and the poor stability for direct applications. Therefore, public attention is thoroughly aroused as to the modified graphene nano-materials such as graphene oxide (GO). GO-hydrogel composite materials are also one of the interesting applications in recent years [31 – 33]. GO is generally accepted as one of the most preferred materials due to its hydrophilic structure, multiple functional groups and high surface area. Due to the presence of different oxygen-rich functional groups (carboxyl, carbonyl, hydroxyl, etc.), the negative potential between GO layers creates an increased effect, particularly in the adsorption of colorant molecules. A detail of preparation methods and the application areas can be found recent report released by Lu, et al. [34].

Consequently, although many additives are taken into consideration, clays, graphene, graphene oxide, carbon nanotubes, Fe_3O_4 , chitosan, etc., due to the increased durability, adsorption capacity and reuse advantages of the additives with the individual advantages, it is seen that the vast majority of research studies are concentrated on clay-hydrogel composite or GO hydrogel composite material production.

A wide variety of nanoparticle–hydrogel composites can be developed with the various types of nanoparticles hidden in a hydrogel. Generally, five conditions shown in **Figure 7** are used for a correct distribution.

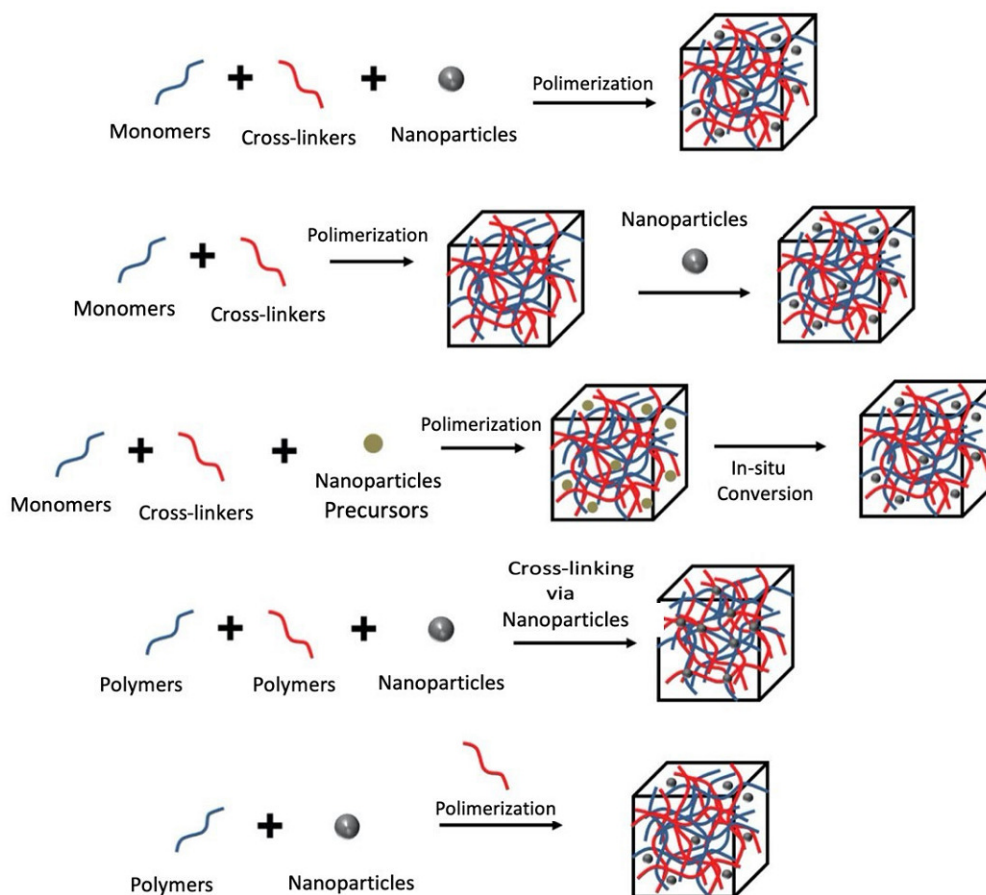


Figure 7. Five cases used to obtain hydrogel–nanoparticles [35].

In summary, the benefits of combining two different materials such as nanoparticles and hydrogels create advanced materials with unique properties not found in individual components, so such composite materials have become one of the areas of interest for researchers and practitioners in recent years, especially for environmental improvements.

3. Usage of composite hydrogel for environmental applications

3.1. Removal of heavy metal ions

Heavy metal ions such as Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} and Hg^{2+} from industrial wastewater constitute a major cause of pollution for ground and surface water sources. These ions are toxic to man and aquatic life as well, and should be removed from wastewater before disposal. Various treatment technologies have been reported to remediate the potential toxic elements from aqueous media, such as adsorption, precipitation, and coagulation, flotation, filtration, etc. Most of these techniques are associated with some shortcomings and challenges in terms of applicability, effectiveness and cost. However, the adsorption techniques have the capability of effectively removing heavy metals even very low concentrations and workability under different conditions and materials. Adsorption has wide pH range, high metal binding capacities,

and easy operating conditions addition to its low-cost [36]. Until now, many adsorbents including nanosized materials, industrial by-products, and mineral substance have been developed and tested. Materials that qualify as effective adsorbents include inorganic particles and polymers / biopolymers. Although some nano-adsorbents have good dynamics and high adsorption capacities, using ultrafine particles for their synthesis results in difficult separation and regeneration leading to high operating costs and secondary pollution, in contrast, polymeric hydrogels exhibit a distinctive feature of water permeability and provide a rapid channel accessibility to the interior for foreign molecules. The generation of polymeric matrices in the hydrogel state reinforced with inorganic materials or mixtures of polymeric networks generating composites has been explored to improve or increase the adsorption capacity. Composite hydrogels combine effective adsorption, high specific surface area and easy applicability, so they represent a great alternative for the elimination of heavy metal ions present in aquatic ecosystems. The state of the art of materials, strategies to generate composites in a hydrogel state with properties adapted for the adsorption of heavy metal ions can found a review published by Muya, et al. [37].

For composite hydrogel, the presence of hydrophilic functional groups, such as carboxylic acid, amine, hydroxyl and sulfonic acid groups that act as complexing agent for the removal of metal ions from aqueous solutions. Interaction and sorption of organic pollutants and metal ions on to polymers chains that becomes accessible only after the hydrogel opens up in aqueous phase. The network of hydrophilic polymers can swell in water or biological fluids and hold a large amount more than 400 times its original weight more than 20% of their dry weight. Hydrogels can be regenerated as it is insoluble in water because of the presence of chemical crosslink. Adsorption of the metal ions by hydrogels takes place by the attraction mechanism, depending on the difference in charge between the positively charged metal cations and the negatively charged active sites distributed everywhere along the hydrogel structure and these active sites govern the whole uptake of the metal cations by the hydrogels. The most widely abundant function groups present in the structure of any hydrogel are hydroxyl groups and carbonyl groups. More information on the synthesis of the hydrogels for waste water treatment and insight into increase in selectivity, efficiency and reusability of hydrogels can found a review released by Shalla, et al. [38].

A recent paper that was published by Ma, et al. [39] can be given another interesting example for the hydrogel usage. In this study, an enhanced double network hydrogel adsorbent of poly(vinyl alcohol) / poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) or PVA / PAMPS was prepared by simple free-radical polymerization. The authors reported that the introduction of multifunctional groups (NHR, $-\text{SO}_3\text{H}$ and $-\text{OH}$) endowed the adsorbent with both chelating and ion exchange function. The maximum adsorption capacities of Pb^{2+} and Cd^{2+} were reported as 340 and 155.1 mg/g, respectively. The removal efficiencies reached 88.1% for Pb^{2+} , 91.4% for Cd^{2+} , 70.4% for Zn^{2+} , 77.4% for Cu^{2+} , 42.5% for Mn^{2+} , 45.1% for Ni^{2+} and 95.4% for Fe^{3+} using 2 g/L adsorbent in 2 h. Moreover, it was noted that, the adsorbent showed a good reusability, and the removal efficiencies maintained 94% for Pb^{2+} and 93% for Cd^{2+} in the fifth cycle.

The hydrogels commonly applied in water / wastewater treatment was mainly classified into three classes according to their shape included hydrogel beads, hydrogel films, and hydrogel nanocomposites. Recently, Tran, et al. [40] published a review based on several research papers on the removal of pollutants such as hydrogels and heavy metal ions, dyes and radionuclides from water / wastewater to elucidate reactions between pollutants and the

potential for recycling and regeneration In this study, protein-based hydrogels, GO, itaconic acid (IA), 2-hydroxyethyl acrylate (HEA), combination of IA with 2-hydroxyethyl acrylate, pH-sensitive, sodium alginate / itaconic (NaAlg/IA) hydrogels, clay based hydrogels and the hydrogels prepared by based on combining CS, AA, and organically modified nanosilica by 3-aminopropyl triethoxysilane (APTS) for removal of heavy metal ions has been reviewed. The information on adsorption kinetics and mechanisms of adsorbents on hydrogel was also given.

3.2. Textile industry effluents and remediation

Dyeing in various manufacturing processes such as textiles, leather, rubber, paper, plastics, pharmaceuticals and food is among the most polluting industrial activities as it generates enormous amounts of colored wastewater [41]. More than 10,000 different dyes and pigments are known to be used in industries, and almost 0.8 million tons of synthetic dyes are produced worldwide annually. About 10 – 15% of synthetic dyes are lost during different processes of textile industry. Manufacture and use of synthetic dyes for fabric dyeing has therefore become a massive industry. Synthetic dyes have provided a wide range of colorfast, bright hues. However, their toxic nature has become a cause of grave concern to environmentalists. Use of synthetic dyes has an adverse effect on all forms of life. Presence of sulphur, naphthalol, vat dyes, nitrates, acetic acid, soaps, enzymes chromium compounds, and heavy metals like copper, arsenic, lead, cadmium, mercury, nickel, and cobalt and certain auxiliary chemicals all collectively make the textile effluent highly toxic. These organic materials react with many disinfectants, especially chlorine, and form byproducts (DBPs) that are often carcinogenic and therefore undesirable. This effluent, if allowed to flow in the fields, clogs the pores of the soil resulting in loss of soil productivity [42].

According to a Business Research Company's research report, major driving factors of the synthetic dyes and pigments market are increasing demand for high-performance pigments (HPP), and growing opportunities for new applications in end-user industries such as printing inks, textile, construction and plastics. The global paper, plastics, rubber, wood and textile market is estimated to grow from \$5,782.5 billion in 2020 to \$8,049.7 billion in 2025 at a compound annual growth rate (CAGR) of 6.8%, implying the demand of synthetic dyes in the market. This situation is remarkable in terms of showing the size of the increasing threat with the increasing use of paint.

Textile effluents are usually treated by physical, chemical processes or biological remediation such as sorption, oxidation, flocculation, etc. Color removal by activated carbon, H₂O₂, sodium hypochlorite and other chemical agents has been widely practiced in the textile industries [42]. Although activated carbon remains the most widely used adsorbent, its relatively high cost restricts its use. Many recent studies focus on the development of clay based adsorbents as the most promising cost-effective new alternative material. The use of montmorillonite (MMT) and its modified forms for pollution control has been reported by Wibulswas [43]. In this study, montmorillonite and its derivatives were examined as an alternative sorbent for methylene blue adsorption as batch and fixed bed forms. The modified clays were prepared by altering the surface properties of the raw montmorillonite clay, from organophobic to organophilic, with four types of quaternary ammonium compounds namely, tetramethylammonium chloride (TMA), tetradecyltrimethylammonium bromide (TDMA), hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA), and benzyldimethylhexadecylammonium

chloride (BDHDMA). It was reported that the modification of MMT by surfactant positively affects the exfoliation of clay layer and TMA-clays have the higher BET (Brunauer–Emmett–Teller) surface area than those of the raw clays and the organic clays. The adsorption capacity of MMT was calculated as 322.6 mg/g or 100 meq/100 g of clay).

In many subsequent studies, clay-based hydrogels have been reported as effective alternative adsorbents for dye removal [44 – 47]. Li, et al. [48] proposed that use of nanoclay for the synthesis of nanocomposite (NC) hydrogel in their study. NC was prepared by incorporating the nanoclay (laponite (Lap) XLS) into a poly(acrylamide) (PAAm) hydrogel by the in situ polymerization method without any organic cross-linker. It was reported that the adsorption of crystal violet (CV) dye by the hydrogel increases as the concentration of the dye increases. The cationic dye adsorption ability of the NC hydrogel increased with increasing clay content in the NC hydrogel. Such a binding was found to be responsible for the very large amount of monovalent organic cations adsorbed to laponite, which attained its cation exchange capacity. In Lap XLS, negative sites occur at the external surface, and may form a complex by the interaction between one dye cation and one of these negative sites of clay. Therefore, electrostatic interactions between the dye molecules and hydrogels are dominant.

Except than well-known surfactants, the use of cationic surfactant (CTAB) and anionic surfactant (SDS) for the modification of Ca–montmorillonite (Ca–MMT) has been also reported by Zhang, et al. [49]. The authors reported that MMT–CTAB–SDS exhibited excellent dispersion property and the plates with few silicate layers can be observed. In this study, Ca–MMT was modified with CTAB and then expanded by SDS with the synergistic effect. The usability of cationic surfactant (Hexadecyltrimethylammonium chloride) modified bentonite clay as an efficient adsorbent for the removal of basic dyes such as methylene blue (MB), crystal violet and rho-damine B (RB) from aqueous phase was also given as an interesting example. In this study, it was noted that organomodified clay has a better capacity for the removal of three dyes. The maximum dye sorption efficiencies were calculated as 99.99% for MB, 95.0% for CV and 83.0% for RB at a pH of 9.0. The adsorption capacity for the dyes was found to be 399.74, 365.11 and 324.36 $\mu\text{mol/g}$ for MB, CV and RB, respectively, at 30°C.

Another interesting study for the surface modification of clays was reported by Olusegun, et al. [50]. In this study the pretreatment of clay by spray drying before adsorption was tested. The adsorption tests were carried out using methylene blue and results showed that the adsorption capacity was influenced by solution pH, with maximum adsorption at pH 10 and 120 min contact time. Adsorption kinetics data were well fitted to pseudo-second order kinetics model. It was stated that spray dried method can also be concerning for pretreatment. It was proposed that modified clay has a better performance than the chemically modified and raw clay with adsorption capacity of 168 mg/g (at 333 K).

More recently, dyes adsorption using clay and modified clay has been well reviewed a by Kausar, et al. [51]. In this report, appropriate conditions for clay-dye system and adsorption capacities of a variety of clays were presented and sorption process was critically analyzed. As a conclusion the authors reported that clays (natural and modified) are affective adsorbents for the purification of wastewater containing dyes.

Instead of clay and GO-based hydrogels as an alternative adsorbent, cellulose-based hydrogels (CBHs) can also be given interesting example as innovative materials that have been extensively studied in recent years due to their high abundance, biodegradability, non-toxicity and excellent adsorption capacity. The most recent review, reported by Akter, et al. [52],

highlights different CBH adsorbents in the context of removing dyes and heavy metals from wastewater following various synthesis techniques and adsorption mechanisms. This study also outlines the various process parameters required to optimize the adsorption capacity, followed by future research directions. MB, crystal violet, cross-linking for Cu^{2+} treatment, instant gelation, graft polymerization, freeze / thaw, etc. Electrostatic interactions, ion exchange and H bonding was reported as main mechanisms for the cellulose based composite hydrogels prepared by crosslinking, instantaneous gelation, graft polymerization, freezing / thawing and so on, for the treatment of MB, crystal violet, Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} ions.

4. Conclusion

With the rapid development of nanotechnology in the past few years, the study on the nanocomposites has been increasingly become important in the development of new materials for advanced applications. To fulfill the growing needs of multifunctional materials, nanocomposites are the right choice as these are not only the versatile class of materials, but also have a high level of integrated association. It is a multidisciplinary field which includes the knowledge of scientific background as well as technological aspects to create macroscopic engineered materials obtained through nano level structures. These materials are suitable materials to meet the emerging demands arising from scientific and technologic advances. Outstanding potentials of nanocomposites can be exemplified by the massive investments from many companies throughout the world. The important aspects for nanocomposite especially form of hydrogel, is that it provides plausible benefit to many of our industrial sector like electronics and electrical industry, chemical industry, transportation sectors, health care organizations, and above all the protection of the environment. Hence, these are expected to have high impact on making the environment cleaner, greener, and safer in the coming years.

References

- [1] H. Ali, E. Khan, I. Ilahi. Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: Environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation. *J. Chem.*, 2019, 2019, 6730305, 1-14.
- [2] N. Pandey, S. K. Shukla, N. B. Singh. Water purification by polymer nanocomposites: An overview. *Nanocomposites*, 2017, 3, 2, 47-66.
- [3] F. N. Muya, C. E. Sunday, P. Baker, E. Iwuoha. Environmental remediation of heavy metal ions from aqueous solution through hydrogel adsorption; a critical review. *Water Sci. Technol.*, 2016, 73, 5, 983-992.
- [4] R. G. Saratale, G. D. Saratale, J. S. Chang, S. P. Govindwar. Decolorization and biodegradation of reactive dyes and dye wastewater by a developed bacterial consortium. *Biodegradation*, 2010, 21, 999-1015.
- [5] V. Katheresan, J. Kansedo, S. Y. Lau. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2018, 6, 4676-4697.
- [6] M. Bahram, N. Mohseni, M. Moghtader. An introduction to hydrogels and some recent applications. In: *Emerging Concepts in Analysis and Applications of Hydrogels* (Ed. S. B. Majee), 2016, IntechOpen, Ch. 2, 9-38.

- [7] S. J. Buwalda, K. W. M. Boere, P. J. Dijkstra, J. Feijen, T. Vermonden, W. E. Hennink. Hydrogel in a historical perspective: From simple networks to smart materials. *J. Controlled Release*, 2014, 190, 254-273.
- [8] O. Wichterle, D. Lim. Hydrophilic gels for biological use. *Nature*, 1960, 185, 4706, 117-118.
- [9] S. J. Buwalda, K. W. M. Boere, P. J. Dijkstra, J. Feijen, T. Vermonden, W. E. Hennink. Hydrogels in a historical perspective: From simple networks to smart materials. *J. Controlled Release*, 2014, 190, 254-273.
- [10] E. Karadag, D. Saraydin, N. Sahiner, O. Guven. Radiation induced acrylamide / citric acid hydrogels and their swelling behaviors. *J. Macromol. Sci. A*, 2001, 38, 11, 1105-1121.
- [11] D. Tinoco, A. Ortega, G. Burillo, L. Islas, L. Garcia-Uriostegui. Different hydrogel architectures synthesized by gamma radiation based on chitosan and N,N-dimethylacrylamide. *MRS Commun.*, 2018, 8, 617-623.
- [12] J. M. Scheiger, P. A. Levkin. Hydrogels with preprogrammable lifetime via UV-induced polymerization and degradation. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30, 1909800, 1-8.
- [13] R. C. Medina, D. A. Ayala-Hernandez, A. Vega-Rios, E. I. Lopez-Martinez, M. E. Mendoza-Duarte, A. Estrada-Monje, E. A. Zaragoza-Contreras. Curing of cellulose hydrogels by UV radiation for mechanical reinforcement. *Polymers*, 2021, 13, 2342, 1-13.
- [14] C. Yang, T. Yin, Z. Suo. Polyacrylamide hydrogels. I. Network imperfection. *J. Mech. Phys. Solids*, 2019, 131, 43-55.
- [15] M. A. Enas. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *J. Adv. Res.*, 2015, 6, 105-121.
- [16] J. T. Harris, A. J. Mc Neil. Cellulose hydrogels for rapid dye removal from water. *ChemRxiv.*, 2020, Cambridge: Cambridge Open Engage, DOI: 10.26434/chemrxiv.11774757, 1-6.
- [17] Ch. Mc Fadden. 7 scintillating facts about the earliest known use of nanotechnology: The *Lycurgus cup*. 2020 April 21. <https://interestingengineering.com/7-scintillating-facts-about-the-earliest-known-use-of-nanotechnology-the-lycurgus-cup>
- [18] A. Vasudeo Rane, K. Kanny, V. K. Abitha, S. Thomas. Methods for Synthesis of nanoparticles and fabrication of nanocomposites. In: *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, 2018, Duxford, Elsevier, Ch. 5, 121-139.
- [19] J. L. Suter, D. Groen, P. V. Coveney. Mechanism of exfoliation and prediction of materials properties of clay-polymer nanocomposites from multiscale modeling. *Nano Lett.*, 2015, 15, 8108-8113.
- [20] N. Bitinis, M. Hernandez, R. Verdejo, J. M. Kenny, M. A. Lopez-Manchado. Recent advances in clay / polymer nanocomposites. *Adv. Mater.*, 2011, 23, 5229-5236.
- [21] S. Fu, Z. Sun, P. Huang, Y. Li, N. Hu. Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review. *Nano Mater. Sci.*, 2019, 1, 1, 2-30.
- [22] C. Katsuno, A. Konda, K. Urayama, T. Takigawa, M. Kidowaki, K. Ito. Pressure-responsive polymer membranes of slide-ring gels with movable cross-links. *Adv. Mater.*, 2013, 25, 33, 4636-4640.
- [23] H. J. Zhang, T. L. Sun, A. K. Zhang, Y. Ikura, T. Nakajima, T. Nonoyama, T. Kurokawa, O. Ito, H. Ishitobi, J. P. Gong. Tough physical double-network hydrogels based on amphiphilic triblock copolymers. *Adv. Mater.*, 2016, 28, 24, 4884-4890.

- [24] J. Wang, L. Lin, Q. Cheng, L. Jiang. A strong bio-inspired layered PNIPAM-clay nanocomposite hydrogel. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 124, 4754–4758.
- [25] K. Nishi, K. Fujii, Y. Katsumoto, T. Sakai, M. Shibayama. Kinetic aspect on gelation mechanism of tetra-PEG hydrogel. *Macromolecules*, 2014, 47, 10, 3274–3281.
- [26] K. Haraguchi, R. Farnworth, A. Ohbayashi, T. Takehisa. Compositional effects on mechanical properties of nanocomposite hydrogels composed of poly(N,N-dimethylacrylamide) and clay. *Macromolecules*, 2003, 36, 5732–5741.
- [27] K. Haraguchi. Nanocomposite hydrogels. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2007, 11, 47–54.
- [28] H. Farzana, M. Hojjati, M. Okamoto, R. E. Gorga. Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview. *J. Composite Mater.*, 2006, 40, 17, 1511–1559.
- [29] E. Yıldız, H. Kurama. The effects of exfoliation on the clay / polymer nanocomposites hydrogel structure. In: *Proc. European Metall. Conf.* 2021, 1, 2021, 389–406.
- [30] T. T. Zhu, C. H. Zhou, F. B. Kabwe, Q. Q. Wu, C. S. Li, J. R. Zhang. Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay / polymer nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*, 2019, 169, 48–66.
- [31] C. Petit, T. J. Bandoz. MOF–graphite oxide nanocomposites: Surface characterization and evaluation as adsorbents of ammonia. *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 36, 6521–6528.
- [32] G. Z. Kyzas, E. A. Deliyanni, K. A. Matis. Graphene oxide and its application as an adsorbent for wastewater treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2014, 89, 2, 196–205.
- [33] H. Guo, T. Jiao, Q. Zhang, W. Guo, Q. Peng, X. Yan. Preparation of graphene oxide-based hydrogels as efficient dye adsorbents for wastewater treatment. *Nanoscale Res. Lett.*, 2015, 10, 1, 272, 1–10.
- [34] H. Lu, S. Zhang, L. Guo, W. Li. Applications of graphene-based composite hydrogels: A review. *RSC Adv.*, 2017, 7, 80, 51008–51020.
- [35] P. Thoniyot, M. J. Tan, A. A. Karim, D. J. Young, X. J. Loh. Nano-particle–hydrogel composites: Concept, design, and applications of these promising, multi-functional materials. *Adv. Sci.*, 2015, 2, 1–2, 1400010, 1–13.
- [36] M. Zhao, Y. Xu, C. Zhang, H. Rong, G. Zeng. New trends in removing heavy metals from wastewater. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2016, 100, 6509–6518.
- [37] F. N. Muya, C. E. Sunday, P. Baker, E. Iwuoha. Environmental remediation of heavy metal ions from aqueous solution through hydrogel adsorption: A critical review. *Water Sci. Technol.*, 2016, 73, 5, 983–992.
- [38] A. H. Shalla, Z. Yaseen, M. A. Bhat, T. A. Rangreez, M. Maswal. Recent review for removal of metal ions by hydrogels. *Separ. Sci. Technol.*, 2019, 54, 1, 1–12.
- [39] J. Ma, Y. Zhang, Y. Tang, Y. Wei, Y. Liu, C. Liu. Efficient removal of heavy metals from melting effluent using multifunctional hydrogel adsorbents. *Water Sci. Technol.*, 2018, 78, 4, 982–990.
- [40] V. V. Tran, D. Park, Y.-C. Lee. Hydrogel applications for adsorption of contaminants in water and wastewater treatment. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2018, 25, 24569–24599.
- [41] M. Kurecic, M. S. Smole. Polymer nanocomposite hydrogels for water purification. In: *Nanocomposites – New Trends and Developments* (Ed. F. Ebrahim), 2012, IntechOpen, Ch. 7, 161–185.

- [42] J. Manzoor, M. Sharma. Impact of Textile Dyes on Human Health and Environment, 2020, IGI Global.
- [43] R. Wibulswas. Batch and fixed bed sorption of methylene blue on precursor and QACs modified montmorillonite. *Separ. Purific. Technol.*, 2004, 39, 3-12.
- [44] P. Baskaralingam, M. Pulikesi, V. Ramamurthi, S. Sivanesan. Equilibrium studies for the adsorption of acid dye onto modified hectorite. *J. Hazardous Mater. B*, 2006, 136, 989-992.
- [45] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *J. Hazardous Mater.*, 2010, 177, 1-3, 70-80.
- [46] A. Torok, E. Buta, C. Indolean, S. Tonk, L. Silaghi-Dumitrescu, C. Majdik. Biological Removal of triphenylmethane dyes from aqueous solution by *Lemna minor*. *Acta Chimica Slovenica*, 2015, 62, 452-461.
- [47] T. S. Anirudhan, M. Ramachandran. Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm. *Proc. Safety Environ. Protection*, 2015, 9, 5, 215-225.
- [48] P. Li, Siddaramaiah, N. H. Kim, S.-B. Heo, J.-H. Lee. Novel PAAm / Laponite clay nanocomposite hydrogels with improved cationic dye adsorption behavior. *Composites B*, 2008, 39, 756-763.
- [49] Z. Zhang, J. Zhang, L. Liao, Z. Xia. Synergistic effect of cationic and anionic surfactants for the modification of Ca-montmorillonite. *Mater. Res. Bull.*, 2013, 48, 1811-1816.
- [50] S. J. Olusegun, L. F. de Souza Lima, N. della Santana Mohallem. Enhancement of adsorption capacity of clay through spray drying and surface modification process for wastewater treatment. *Chem. Eng. J.*, 2018, 334, 1719-1728.
- [51] A. Kausar, M. Iqbal, A. Javed, K. Aftab, Z. H. Nazli, H. N. Bhatti, S. Nouren. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *J. Mol. Liquids*, 2018, 256, 395-407.
- [52] M. Akter, M. Bhattacharjee, A. K. Dhar, F. B. A. Rahman, S. Haque, T. U. Rashid, S. M. F. Kabir. Cellulose-based hydrogels for wastewater treatment: A concise review. *Gels*, 2021, 7, 30, 1-28.

DEVELOPMENT OF PROMISING CATHODE MATERIALS BASED ON MODIFIED SPINELS FOR Li-ION ACCUMULATORS

E. I. Kachibaia, T. V. Paikidze, R. A. Imnadze, Sh. S. Japaridze

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University
Rafael Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry
Tbilisi, Georgia

kachibaiaeteri@gmail.com
tamarpaikidze@gmail.com
imnadzer@gmail.com
japaridzeshukri@yahoo.com

Accepted December 19, 2021

Abstract

Promising cathode materials based on iron-modified $\text{LiMe}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (where $\text{Me} = \text{Fe}$ and $x = 0.1 - 0.4$) type compounds have been developed. Conditions for phase pure nanostructured samples with cubic spinel structure obtaining based on LiCO_3 , Mn_2O_3 and Ni_2O_3 initial reagents are optimized. For this purpose, a number of solid-state synthesis methods in the 180 – 700 °C interval are used. Cathode materials based on Fe–Mn are economically attractive due to the high abundance of Mn and Fe in nature. Cathode materials for lithium-ion batteries containing iron, nickel and manganese can be a promising alternative to commercial LiCoO_2 and LiNiO_2 samples.

Modern development of high technologies in the field of chemical power sources is associated with elaboration of new materials. Application of these allows decreasing weight and dimensions of power sources and increasing their energy capacity, capability and resourcefulness.

Nowadays batteries represent very important technological objects. The three major components of most batteries, including lead–acid, used for startup of car engines, as well as widely used compact lithium cells that are flourishing in a wide range of different applications (e-books, watch, etc.) are electrodes (anode and cathode) and electrolyte. An intensive search for efficient, in terms of price and operational performances, of above mentioned components for new type batteries is carried out by all developed countries.

Lithium-ion batteries (LIB) are now ubiquitous. Recently they found application in electric and hybrid vehicles. There is an inevitable shift underway as the automotive industry transitions from traditional gasoline powered vehicles to more efficient, environmentally responsible modes of transport. Hybrid electric vehicles and electric vehicles are making inroads into the global marketplace, but the going is slow and the obstacles are many. As yet, these vehicles have not returned much profit for their manufacturers. However the problems can be solved with the improvement of batteries technology. There are prerequisites to increase the energy of lithium batteries and reduce their prices. Currently new fuel sources are in

development. Meanwhile, lithium-ion power sources continue to be the most preferable in the next 20 years.

It is known that LIBs are used in electric and hybrid cars. Besides, lithium-rich compounds represent a promising cathode material of Li-ion accumulators due to their high electrochemical properties. These properties are mainly determined (settled) by synthesis methods, firing process, and a number of other factors. Lithium-rich compounds represent cathode material of the next generation high-performance lithium-ion batteries [1, 2]. These compounds are of great interest mostly because of the high capacity exceeding 250 mA·h/g. However, a number of disadvantages, such as voltage drop caused by unwanted phase transformations during cycling, as well as low operational performances still limit their application. Improved cycling stability can be achieved by cathode materials doping (modification). Lithium-ion batteries currently occupy a dominant position in the applied electronics due to their high energy density, efficient performance and non-polluting nature. Besides, as noted earlier, Li-ion batteries are considered promising for more complex areas of technology. Regarding costs and raw materials, Fe–Mn-based systems are economically attractive due to abundance of iron and manganese in nature. Therefore, LIB cathodes containing Fe and Ni can become a cheap promising alternative to commercial LiCoO_2 and LiMn_2O_4 .

The goal of the preset work is development of promising cathode material based on Fe modified Li–manganese spinel LiMn_2O_4 , currently used in practice, which includes:

1. Determining crystallization onset temperature of $\text{LiMe}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (Me = Fe) type samples with spinel structure;
2. Optimizing conditions to obtain phase-pure, homogeneous, nanostructured cubic spinel samples; and
3. Investigating impact of used synthesis method over more morphology, phase composition and structure of the cathode material based on $\text{LiMe}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, where Me = Fe is doping metal.

Properties of the synthesized samples are studied using a MOM derivatograph (Hungary) with simultaneous recording of four curves: temperature (T) and weight (TG) curves, as well as the corresponding differential curves (DTG) and (DTA) at a furnace heating rate of 10°/min. X-ray diffraction patterns of the synthesized samples are recorded on DRON-3M-type diffractometer with Cu- $K\alpha$ radiation in the range $2\theta = 10 - 60^\circ$. The detector speed was 2°/min. d_{hkl} denotes the interplanar spacing (Å) and I/I_0 – the relative intensity. Chemical analysis of the samples are implemented by atomic absorption method, as well as traditional methods of chemical analysis.

To obtain $\text{LiFe}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (Me = Fe and $0 \leq x \leq 0.4$) samples, the following methods are used:

Method 1. The initial reagents LiCO_3 , Mn_2O_3 , Ni_2O_3 and Fe_2O_3 in the amounts necessary to obtain samples of given composition are mixed in a corundum crucible and placed in a cold electric furnace and heated. Upon reaching 700°C in the furnace, the crucible is cooled, the heat-treated mixture is thoroughly mixed and again placed in the furnace ($\tau = 1$ h and $T = 700^\circ\text{C}$). The mixing process is repeated and mixture again is placed in the oven (again $\tau = 1$ h and $T = 700^\circ\text{C}$). In this case, $\text{LiFe}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (Sample 3) and $\text{LiFe}_{0.4}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (Sample 4) compositions are obtained.

Method 2. A crucible with carefully mixed starting components is placed in a cold electric furnace. Upon reaching 700°C, the sample is processed for $\tau = 5$ h and then cooled in the open air to room temperature. As a result, Sample 2 – $\text{LiFe}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and Sample 5 – $\text{LiFe}_{0.4}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ with a given composition are obtained.

Method 3. It is a melting-saturation method. At the first stage of synthesis mixture of initial reagents is treated at 180°C for 2.5 h and then at 700°C for 5 h. In this case Sample 1 – $\text{LiFe}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ is obtained.

Table 1 presents the results of X-ray phase and diffraction studies. The structure of Sample 1 – $\text{LiFe}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ obtained by melting-saturation method corresponds to lithium-manganese spinel LiMn_2O_4 (ASTM-736), but splitting of peaks 2.41 and 2.37 is observed. Sample 2 – $\text{LiFe}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ obtained by continuous heat treatment at 700°C corresponds to phase-pure lithium-manganese spinel. Sample 3 – $\text{LiFe}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ obtained by Method 1 also corresponds to pure lithium-manganese spinel. Sample 4 – $\text{LiFe}_{0.4}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ obtained by Method 1 mainly represents spinel LiMn_2O_4 . In addition, the rudiments of NiMn_2O_4 (ASTM-1-1110) are observed. Sample 5 – $\text{LiFe}_{0.4}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ obtained by Method 2 is phase-pure spinel: other phases are not observed.

Table 1. Results of X-ray phase and structural studies of synthesized cathode materials of given compositions for Li-ion batteries.

Sample 1		Sample 2		Sample 3		Sample 4		Sample 5	
d α /n	I/I ₀	d α /n	I/I ₀	d α /n	I/I ₀	d α /n	I/I ₀	d α /n	I/I ₀
4.73	36	4.73	53	4.73	38	4.67	55	4.64	92
–	–	–	–	–	–	2.71	5	–	–
–	–	–	–	–	–	2.59	30	–	–
2.48	100	2.48	100	2.48	100	2.46	92	2.46	89
2.41	10	–	–	–	–	–	–	–	–
2.37	18	2.37	20	2.37	21	2.35	18	2.35	24
–	–	–	–	–	–	2.08	26	–	–
2.06	77	2.06	67	2.06	74	2.04	100	2.04	100
1.88	11	1.88	9	1.88	9	1.87	18	1.87	16
–	–	1.60	18	–	–	–	–	–	–
1.58	23	1.58	22	1.58	19	1.56	26	1.56	32
a = 0.824 nm		a = 0.824 nm		a = 0.824 nm		a = 0.816 nm		a = 0.816 nm	

In summary:

1. Based on iron-modified lithium-manganese spinel – $\text{LiMe}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, where Me = Fe and $0 \leq x \leq 0.4$ a promising cathode material is developed for Li-ion batteries;
2. Conditions for obtaining phase-pure nanostructured samples of cubic spinel based on initial LiCO_3 , Mn_2O_3 , Ni_2O_3 and Fe_2O_3 reagents are optimized;
3. Solid phase methods of synthesis are used:
 - a) High temperature (700°C) method with double mixing of the starting reagents during heat treatment;
 - b) High temperature (700°C) continuous method; and
 - c) Melting-saturation method ($T_1 = 180^\circ\text{C}$ and $\tau_1 = 2.5$ h; $T_2 = 700^\circ\text{C}$ and $\tau_2 = 5$ h);

4. As a result of X-ray phase and structural, as well as other analysis, it is established that phase-pure samples of the composition $\text{LiFe}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ obtained by the continuous processing method at 700°C , as well as Method 1 correspond to phase-pure cubic spinel (ASTM-736);
5. Cathode material $\text{LiFe}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ obtained by the Method 2 represents phase-pure spinel as other phases are not observed;
6. Cathode materials based on Fe–Mn are economically attractive due to abundance of iron and manganese in the nature; and
7. Cathode of lithium-ion batteries containing iron and nickel can become a cheap alternative to commercial LiCoO_2 and Li_2MnO_4 .

References

- [1] M. S. Whittingham. Lithium batteries and cathode materials. *Chem. Rev.*, 2004, 104, 4271-4301.
- [2] B. Song, H. Liu, Z. Liu, P. Xiao, M. O. Lai, Li. Lu. High rate capability caused by surface cubic spinels in Li-rich layer-structured cathodes for Li-ion batteries. *Sci. Rep.*, 2013, 3, 3094, 1-12.

STRUCTURE, MORPHOLOGY AND THERMAL BEHAVIOR OF SILVER-DOPED NANOPARTICLES FORMED IN $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ AND LaCl_3 SYSTEMS

O. Lavrynenko

National Academy of Sciences of Ukraine
Frantsevykh Institute for Problems of Material Science
Kyiv, Ukraine

alena.lavrynenko@gmail.com

Accepted December 29, 2021

Abstract

The formation of structures in systems of lanthanum sulphate and chloride in the presence of silver nitrate was studied by XRD, TG–DTA and SEM/EDS methods. TG–DTA analysis showed the formation of hexagonal structure $\text{La}(\text{OH})_3$ and its transformation into an unstable compound of monoclinic lanthanum (oxy)hydroxide in the temperature range 260 – 300°C, dehydroxilation of (oxy)hydroxide's lattice at temperatures of 420 – 440°C. The subsequent ordering of the lanthanum oxide structure and the destruction of the substances included in the system took place at temperatures of 600 – 830°C and the removing of silver clusters – at 920°C. It is shown that at $T = 400 - 600^\circ\text{C}$ the well-crystallized powders formation of lanthanum oxide La_2O_3 (space group $P3m1$ corresponds to a trigonal system) takes place, which includes elements of cubic phases La_2O_3 (space group $Ia3$) and LaO (space group F) in its structure. The presence of silver cations in the systems during the calcination process leads to their reduction on the surface of lanthanum oxide clusters. Morphological study indicates the heterogeneity of the powders and the distortion of the (hexagonal) shape of lanthanum oxide crystals to spherical that is typical for lanthanum chloride systems. In addition to the main elements (oxygen, lanthanum and silver if present in the system) the composition of the powders contains the elements that make up the anions of the initial salts (sulphur, chlorine, nitrogen), as well as the residual elements (sodium and potassium) of additional substances.

1. Introduction

Today, materials based on oxides and hydroxides of rare earth elements are widely used for the production of functional materials for technical and biomedical purposes. In particular, lanthanum oxide is used in the manufacture of optical glasses, phosphors, photocathodes, catalysts, light-emitting and laser materials, and hydrogen storage materials [1]. Lanthanum is introduced as an alloying additive in magnesium and aluminum alloys, it is used as a structure-forming agent [2]. Due to its catalytic properties, lanthanum oxide is used for the flameless methane combustion [3], in the process of graphite oxidation [4], for oxidative coupling of methane [5]. Also, lanthanum oxide is used to produce magnetic and electrical materials, automobile exhaust-gas convectors, ceramic superconductors, as indicated in the work [6]. Lanthanum hydroxide can serve as a catalyzer and sorbent. The loading ultralow amount of Pd

into lanthanum hydroxide structure enhances the catalytic activity for heterogeneous catalytic applications, namely, hydrogenation and cross-coupling reactions [7].

At the same time, silver-doped lanthanum oxide showed not only anti-oxidant activity, but also helped prevent agglomeration of silver particles. Ag–La₂O₃ composites exhibited certain scavenging ability against the hydroxyl radical and demonstrate an excellent antibacterial ability against the gram-positive *S. aureus* and gram-negative *E. coli* in vitro. In this connection, these composites are considered as a promising material for the production of an anti-oxidative and antibacterial agent in medical and food [8]. Preliminary studies have shown that silver-modified lanthanum oxide particles formed via chemical synthesis exhibit bactericidal activity and are considered as a potential material for creating antiviral protection agents [9 – 11].

It should be noted that when creating high-quality materials with adjustable properties, including those based on rare earths, an important issue is to study the phase transformations of their compounds under the influence of temperature, as indicated in [12]. In general, a number of works are devoted to the study of the processes of thermal conversion of lanthanum hydroxide and oxide [13, 14]. And, despite the fact that today the two-step mechanism of phase transformations $\text{La}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{LaOOH} + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{LaOOH} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ has been studied and proven by [15], the temperature of phase transformations, the composition and morphology of the obtained structures can be influenced by many factors, for example, the composition of the starting salts, auxiliary reagents, doping components. In particular, [16] shows that KOH and NaOH have different influences on crystallinity, morphology and thermal behavior of the obtained La(OH)₃ powders. Thus, despite the extensive study of the phase formation process in pure systems hydroxide–oxyhydroxide–lanthanum oxide, the introduction of dopants into the system can have a significant effect on the temperature of phase transformations, morphology and composition of the final reaction products.

In this connection, the purpose of this work is the comparative study of the phase composition, thermal behavior and morphology of the nanosized structures formed in pure and silver-bearing lanthanum chloride and lanthanum sulphate systems by the precipitation and calcination processes.

2. Research objects and methods

Particle' synthesis was performed via precipitation of LaCl₃ and La₂(SO₄)₃ chemically pure salt solutions in low alkaline medium in pure and Ag-containing systems. Hydrolysis regulator, nucleating and reducing agents were used as the adding substances to perform synthesis procedure. The concentration of AgNO₃ in the initial solutions was set based on 2, 4 and 5wt.% Ag in the nanoparticle's composition. The precipitates were rinsed by water and ethanol–water solutions several times and dried at T = 160°C. Wet precipitates were calcined at T = 400°C in 5 h, at T = 600 and 1000°C for 2 h.

The samples were visualized by scanning electron microscopy (SEM) method. Electron micrographs of the samples were recorded on a MIRA3 TESCAN scanning electron microscope. Determination of the phase composition of the obtained samples was performed by the method of powder X-ray diffraction phase analysis using DRON–3 device with radiation of the copper anode (Cu K_α). The scanning step was 0.05 – 0.10°, exposure – 4 s, range of 2θ angles – from 15 to 90°. Samples were taken at standard temperature. The International Powder Standards Committee (JSPDS International Centre for Diffraction Data 1999) database was used to

determine the phase composition. Calculation of the lattice parameters was performed according to standard methods. A simultaneous study of thermogravimetric and differential thermal properties (TG–DTA) of the composite particles were performed in the static air atmosphere by a derivatograph Q–1500D (Hungary). The parameters of the pattern recording were: the samples 200 mg were heated at the rate 10°C/min from 20 to 1000°C; the sensitivity was 20 mg; TG – 500, DTG – 500, and DTA – 250. The samples were placed into a corundum crucible and covered by a quartz beaker to create a homogenous temperature field.

3. Result and discussion

3.1. X-ray diffraction study

The main structure obtained in $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3\text{--AgNO}_3$ system is lanthanum hydroxide $\text{La}(\text{OH})_3$ (#36–1481) but the next lyophilization of the precipitate at $T = 160^\circ\text{C}$ promotes the beginning of dehydroxylation process and lead to phase transformation of $\text{La}(\text{OH})_3$ into lanthanum oxides. Also, crystal lattice's reflexes of cubic body-centered Ia3 (#22–0369) La_2O_3 and face-centered F (#33–0716) LaO are seen in the XRD pattern (**Figure 1a**). At the same time, weak reflexes of silver and residual peaks of AgNO_3 salt (#8–0349) can be traced in the XRD pattern. The formation of trigonal P3m1 (#05–0602) La_2O_3 oxide is not excluded. Calcining the precipitate leads to an increase in the degree of crystallinity of the sample (**Figure 1b**).

It is significant that the precipitate heating obtained in a system of pure lanthanum sulphate at $T = 400^\circ\text{C}$ for 5 h does not lead to the formation of a well-crystallized precipitate of lanthanum oxide (**Figure 2b**). Only weak reflexes of La_2O_3 (#05–0602) and body-centered La_2O_3 (#22–0369) lanthanum oxides are seen in the XRD pattern. A powder of lanthanum hydroxide and oxide (P3m1) with a reduced silver cluster is formed, when 2wt.% Ag is injected into the system and the precipitate is heated at 400°C during 5 h (**Figure 1c**). The increase in the silver concentration to 4wt.% and the treatment the precipitate under the same condition leads to increase the crystallinity degree of the precipitate. Two main phases: trigonal La_2O_3 (#05–0602) and cubic Ag^0 (#4–0783) are present in the powder. Probably, silver clusters are reduced on the lanthanum oxide surface. In addition, the structural elements of face-centered LaO (#33–0716) are detected in small reflexes in the XRD pattern.

The hydroxylamine hydrochloric acid solution injection as a reducing agent into the system does not change the XRD pattern result. Crystal structures of trigonal La_2O_3 , face-centered LaO and cubic Ag^0 are clearly seen in the XRD pattern (**Figure 1c**). It is significant that, in the absence of silver nitrate, in the precipitate calcined at 400°C , the intensity of reflections is insignificant (**Figure 1d**). It's phase composition includes trigonal La_2O_3 (#05–0602) and body-centered La_2O_3 (#22–0369) formations. The following heating of the sample of pure $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ system at 1000°C results in the formation only trigonal La_2O_3 (#05–0602) particles (**Figure 1e**), whereas trigonal La_2O_3 (#05–0602) and weak (residual) Ag^0 (#4–0783) clusters are formed in $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3\text{--AgNO}_3$ system at the same heating temperature (**Figure 1f**).

The analysis the precipitates formed in pure LaCl_3 and Ag-bearing $\text{LaCl}_3\text{--AgNO}_3$ systems and calcined at 600°C indicates the complicated three phases formation in the powder trigonal La_2O_3 (#05–0602), cubic body-centered Ia3 La_2O_3 (#22–0369) and face-centered F LaO (#33–0716) (**Figure 1g**). In the presence of reducing agent the phase composition of the powder does not change. But when AgNO_3 was added in the initial precipitate the reflexes of silver phase Ag^0 (#4–0783) are appeared in the XRD pattern (**Figure 1h**).

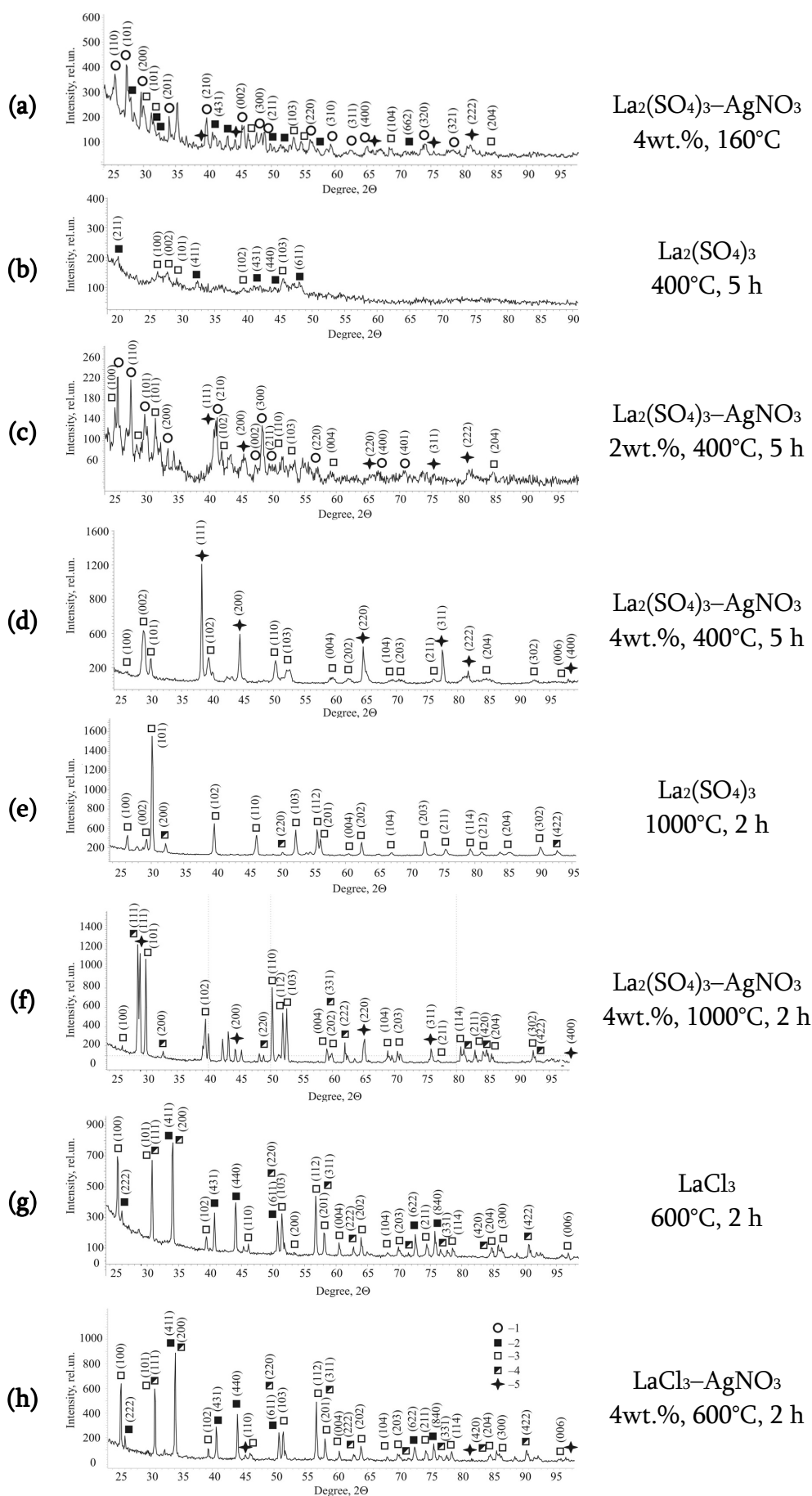


Figure 1. XRD-patterns of powders formed in $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ and LaCl_3 systems. Mineral phases: 1 – $\text{La}(\text{OH})_3$ (P63/m), 2 – La_2O_3 (P3m1), 3 – La_2O_3 (Ia3), 4 – LaO (F) and 5 – Ag^0 (C).

The calculation of the crystal lattice parameter of body-centered $\text{Ia}\bar{3}$ La_2O_3 (#22–0369) by three planes (222), (400) and (431) shows its invariability for both systems: $a = 11.096$ nm for $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ and $a = 11.322$ nm for LaCl_3 . This situation is typical for the LaO F phase, where calculation of parameter for (111), (220) and (311) planes show $a = 5.147$ nm for $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ and $a = 5.082$ nm for LaCl_3 . Based on the obtained result, it can be assumed that these oxides are structural elements of trigonal lanthanum oxide, and not separate phases. At the same time, the calculation of the parameters of the crystal lattice of trigonal (hexagonal) lanthanum oxide La_2O_3 (#05–0602) showed their significant difference from the values declared in the JSPDS International Center for Diffraction Data 1999 ($a = 3.937$ and $c = 6.129$ nm), which may indicate a distortion of the crystal lattice of this structure.

3.2. Thermal-gravimetric analysis (TG–DTA)

Thermal gravimetric analysis of the powder obtained in the pure LaCl_3 system shows the first endothermic peak at $T = 270^\circ\text{C}$ and shoulder at $T = 300^\circ\text{C}$ in the DTA curve accompanied with weight loss at $T = 200^\circ\text{C}$ (DTG curve) that may be related to the formation of intermediate phase $\text{LaCl}(\text{OH})_2$ and $\text{La}(\text{OH})_3$ phase transformation into $\text{LaO}(\text{OH})$. The second effect of weight loss in DTG curve points to the dehydroxilation of lanthanum oxy(hydroxide) lattice and the formation of lanthanum oxide phases (endothermic peak at 390°C). The next shoulder in DTA curve at the temperature $710 - 735^\circ\text{C}$ may be related to transformation of the crystal lattice of lanthanum oxides ($\text{Ia}\bar{3}$ into $\text{P}3\text{m}1$) and oxidation of chlorides. Mass loss effect is described by DTG in the temperature range $750 - 860^\circ\text{C}$. Last small effect of mass loss in the DTG curve is detected at $T = 950^\circ\text{C}$ may be due to remove chloride. The total mass lost of the sample is 17.8%. In the presence of Ag (**Figure 2b**) the first effect of mass loss is not appeared but the second one belongs to corresponding endothermic reflexes at temperatures 260 and 440°C indicated the phase transformation of $\text{La}(\text{OH})_3$ into $\text{LaO}(\text{OH})$ and dehydroxilation of $\text{LaO}(\text{OH})$. The mass loss effect at 640°C may be corresponded to AgNO_3 destruction, whereas the mass loss effect at $T = 710 - 830^\circ\text{C}$ relates to chloride oxidation. The total mass loss equals 15.8%.

The analysis of thermal behavior of pure lanthanum sulphate system indicated deep reflex of mass loss at $T = 360^\circ\text{C}$ and endothermic peak at $T = 370^\circ\text{C}$ corresponded to sulphate destruction. The processes of phase transformation lanthanum hydroxide into lanthanum oxyhydroxide and lanthanum oxyhydroxide destruction carried out at $T = 230$ and 420°C correspondingly. The next reflexes seen at $T = 600 - 610^\circ\text{C}$ can indicate the formation of lanthanum oxide phase. The total mass loss is 13.7%. Two endothermic reflexes on the DTA curve of the powder obtained in $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3\text{--AgNO}_3$ system (**Figure 2d**) indicates the formation of $\text{LaO}(\text{OH})$ phase from $\text{La}(\text{OH})_3$, dehydroxilation of its crystal lattice at a temperature of $\sim 300^\circ\text{C}$ and probable destruction of sulphates at a temperature of $\sim 340^\circ\text{C}$. The phase interaction of lanthanum oxide with silver ends at the $T \sim 400^\circ\text{C}$. The endothermic peak at $T = 900^\circ\text{C}$ can be attributed to the change in the crystalline modification of lanthanum oxide as well as melting silver. The DTG curve shows a two-stage weight loss, which characterizes the destruction of lanthanum and silver hydroxides (250°C) and the removal of sulphates ($\sim 340^\circ\text{C}$), respectively. Destruction of nitrate is observed at $T = 380^\circ\text{C}$. According to the TG, the total weight loss is 21.6%. The preliminary preparation the samples were subjected to heat treatment at $T = 160^\circ\text{C}$, hence, there is no reflex on the DTG curve, which characterizes the loss of adsorption-bound water.

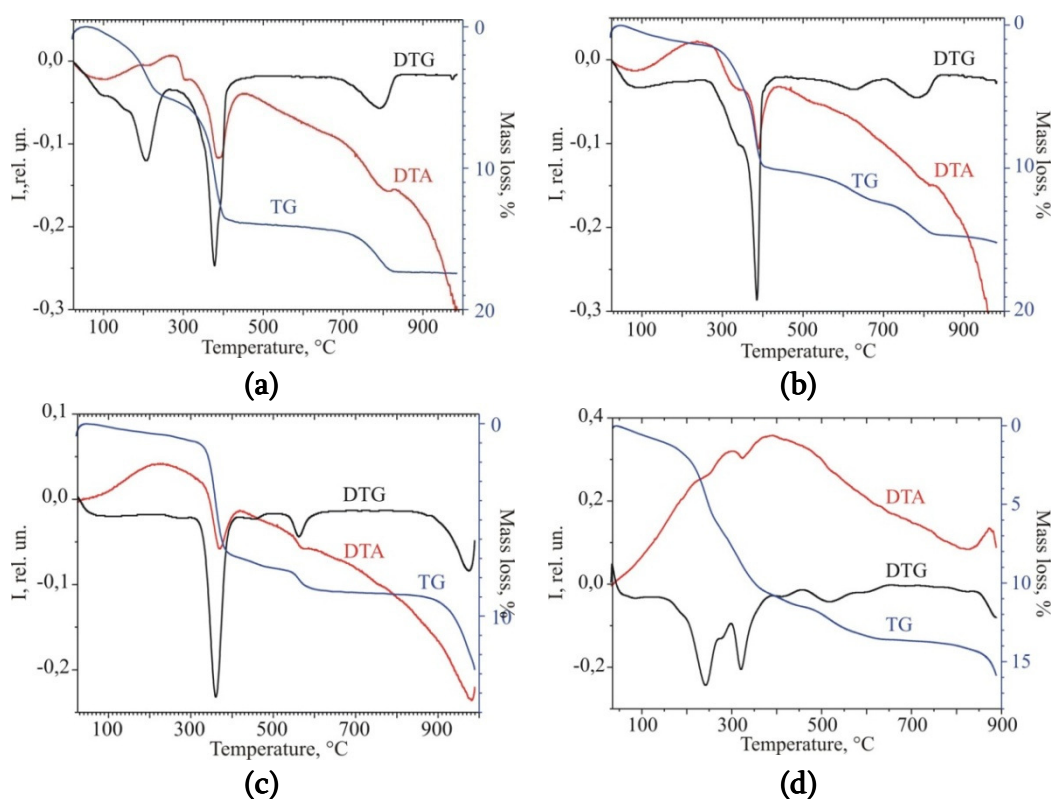


Figure 2. TG–DTA curves of resuspendable precipitates formed in lanthanum-containing systems: **(a)** LaCl_3 , **(b)** $\text{LaCl}_3\text{--AgNO}_3$, **(c)** $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ and **(d)** $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3\text{--AgNO}_3$.

3.3. SEM–EDS analysis

The visualization of the samples was performed using scanning electron microscopy. The SEM images of the sediments and calcined powders are present in **Figure 3**. Analysis of the $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ system unambiguously indicates that at a relatively low calcination temperature of the samples, the powders are characterized by a heterogeneous composition and imperfect structure (**Figure 3a**). The degree of crystallinity and homogeneity of the powder increases in the presence of silver (**Figures 3b – 3e**). As the silver concentration increases, silver clusters appear on the surface of lanthanum oxide crystals (**Figure 3e**). Crystals of lanthanum oxide formed in the lanthanum chloride system are distinguished by smoothed edges and a shape tending to spherical (**Figures 3f – 3k**). Moreover, the structures of the chloride system are more homogeneous in comparison with the structures of the sulfate system.

EDS spectra are present in **Table 1**. The obtained data indicate that the samples are partly homogeneous in chemical composition. Carrying out the synthesis procedure without introducing additional substances promotes the structures' formation with containing the main elements: oxygen, lanthanum and, accordingly, silver when it is introduced into the initial suspension.

As additional elements included in inorganic salt anions are identified sulphur or chlorine, as well as potassium and sodium, which act as a precipitant and nucleating agents. In this case, the use of a reducing agent (hydroxylamine hydrochloric acid) leads to an increase in the number of elements that are included in the powder, and influences its quality for subsequent usage (e.g., in biomedicine) consequently.

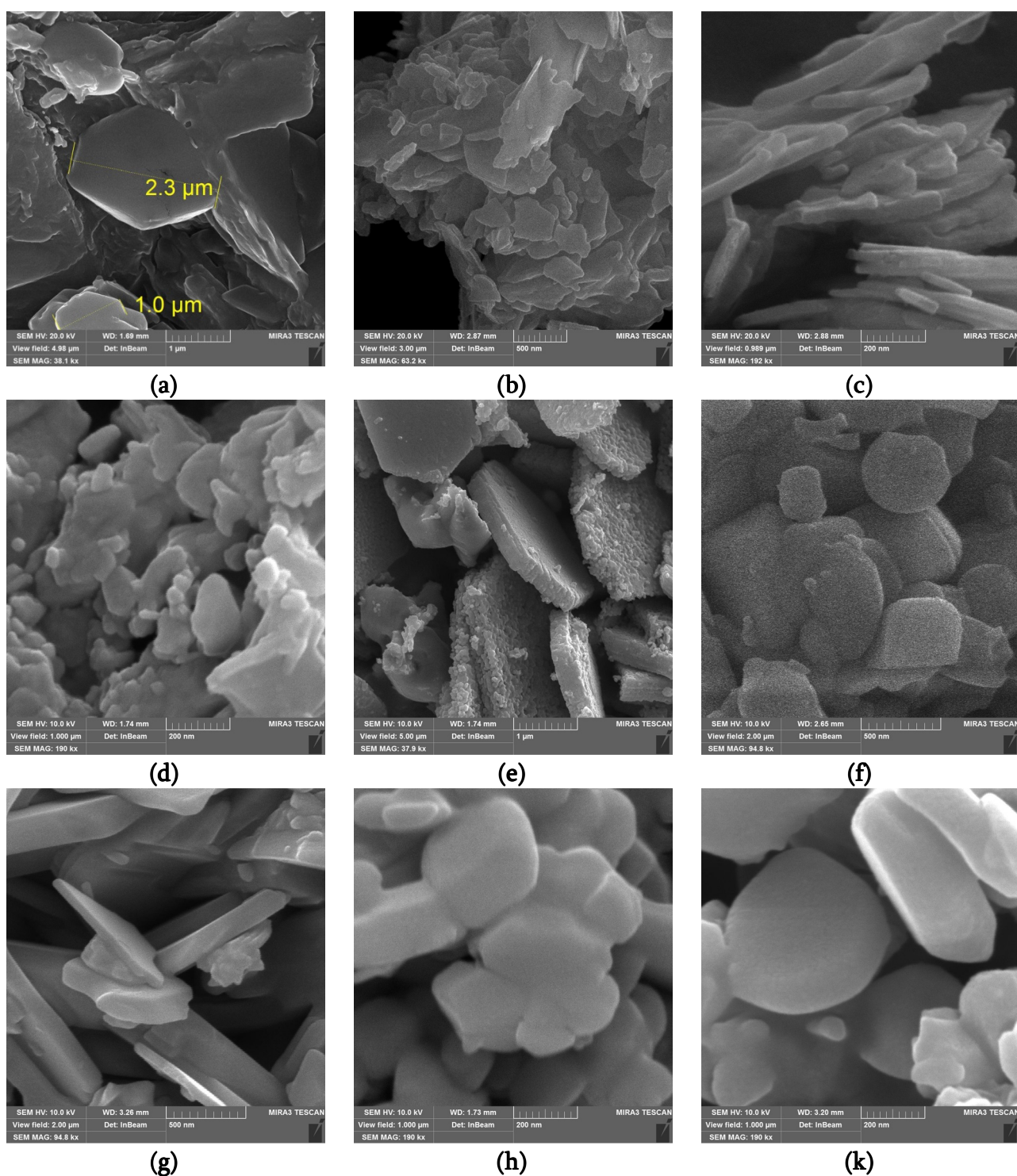


Figure 3. SEM images of powders formed in $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ systems (400°C , 5 h): (a) $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$, (b) $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3\&\text{Ag}(2\text{wt.}\%)$, (c) $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3\&\text{Ag}(4\text{wt.}\%)$ and (d) $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3\&\text{Ag}(4\text{wt.}\%)$ under reductive conditions and (e) $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3\&\text{Ag}(>5\text{wt.}\%)$ under reductive conditions; and in LaCl_3 systems (600°C , 2 h): (f) LaCl_3 , (g) LaCl_3 under reductive conditions, (h) $\text{LaCl}_3\&\text{Ag}(4\text{wt.}\%)$ and (k) $\text{LaCl}_3\&\text{Ag}(4\text{wt.}\%)$ under reductive conditions.

Table 1. EDS distribution of chemical elements (wt.%) in nanopowder compositions formed in $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ and LaCl_3 systems.

Spectrum	Element, wt. %								Total
	O	S	Cl	K	Na	Ag	La	N	
La ₂ (SO ₄) ₃ (400°C, 5 h)									
1	25.71	—	—	—	25.71	—	62.95	25.71	100
2	31.38	—	—	—	31.38	—	55.41	31.38	100
La ₂ (SO ₄) ₃ &Ag(4wt. %) (400°C, 5 h)									
3	40.14	12.09	—	0.35	—	0.25	47.17	—	100
4	39.31	14.57	—	0.47	—	1.05	44.60	—	100
5	35.62	11.81	—	0.62	—	1.26	50.70	—	100
La ₂ (SO ₄) ₃ &Ag(4wt. %) (400°C, 5 h, reductive conditions)									
6	15.67	0.80	14.63	1.03	—	1.56	66.31	—	100
7	18.22	1.01	14.46	0.84	—	1.94	63.53	—	100
8	16.74	2.17	11.27	1.04	—	1.68	67.10	—	100
LaCl ₃ (600°C, 2 h)									
9	7.25	—	21.09	—	—	—	71.66	—	100
10	7.73	—	21.30	—	—	—	70.97	—	100
11	7.52	—	20.36	—	—	—	72.13	—	100
LaCl ₃ (600°C, 2 h, reductive conditions)									
12	5.82	—	17.68	0.77	—	—	75.72	—	100
13	5.90	—	17.06	—	—	—	77.05	—	100
LaCl ₃ &Ag (600°C, 2 h)									
14	4.70	—	23.06	—	—	2.50	69.74	—	100
15	6.22	—	19.95	—	—	3.70	70.13	—	100
LaCl ₃ &Ag (600°C, 2 h, reductive conditions)									
16	15.67	0.80	14.63	1.03	—	1.56	66.31	—	100
17	18.22	1.01	14.46	0.84	—	1.94	63.53	—	100
18	16.74	2.17	11.27	1.04	—	1.68	67.10	—	100

Thus, our studies have shown the effect of the anionic composition (sulfate and chloride) of the initial lanthanum-containing solution and the temperature of subsequent treatment of the precipitate on the phase composition, temperature of phase transformations, and morphology of lanthanum oxide powders.

In general, the introduction of silver nitrate into the system promotes an increase in the degree of crystallinity of the precipitate and the formation of lanthanum oxide particles with silver clusters reduced on its surface.

It was shown by XRD that weakly crystallized particles of lanthanum hydroxide are formed upon lyophilization of the suspension at $T = 160^\circ\text{C}$. Further temperature treatment of the precipitate leads to dehydroxylation of the hydroxide and its transformation into the oxide phase.

4. Conclusion

The study of the phase formation process in pure systems and doped (2 – 5wt.%) with silver systems of lanthanum chloride and lanthanum sulphate showed an increase in the degree of crystallinity of the samples obtained in the presence of silver. While the precipitate of the pure lanthanum sulphate system after calcination at 400°C for 5 h is characterized by weak crystallinity, the injection of 4wt.% silver leads to the formation of well-crystallized lanthanum oxide (space group P3m1, trigonal system), including the structural elements of the cubic phases La₂O₃ (Ia3) and LaO (F), that distorts the lanthanum oxide crystal lattice and is reflected in the morphology of particles. Under these conditions, silver is reduced on the La₂O₃ surface in the form of metal clusters. The reducing agent adding to the systems does not change the phase composition of the samples, while an increase in the calcination temperature to 1000°C leads to the silver clusters melting.

The composite structure formation based on lanthanum oxide doped with silver was recorded at T = 400 – 600°C after calcining the precipitate for 2 – 5 h. Thermogravimetric analysis showed that the temperature of the phase transformation in the series lanthanum hydroxide–oxyhydroxide–oxide varies depending on the anionic composition of the initial lanthanum salt and the presence or absence of silver: it equals 260 – 300°C for La(OH)₃–LaO(OH), 420 – 440°C for dehydroxilation of (oxy)hydroxide's lattice, and 600 – 830°C for ordering of the lanthanum oxide structure. The morphological study of the powders showed a distortion of the crystal lattice of lanthanum oxide and the amorphization of some of its crystal faces. The lanthanum chloride system is distinguished by smoothing the edges and approaching the particle shape to spherical. SEM–EDS analysis shows the additive elements presence (in addition to the basic elements La, O and Ag, when it was introduced into the system) included in the anionic species and which were used as nucleating agents and reducing agents.

Acknowledgements

Author acknowledge the support from Leading Research Scientist M. V. Borisenko from O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine for the obtaining of TG–DTA data and leading research scientist A. I. Bykov from Frantsevykh Institute for Problems of Material Science of NAS of Ukraine for the obtaining of XRD data. Author expresses gratitude to the Head of the Laboratory of Electron Microscopy M. O. Skoryk (Laboratory of Electronic Microscopy LLC “Nano Technologies in Medicine” Nano Med Tech) for the obtaining SEM images and EDS spectra.

References

- [1] T. A. Le, Y. Kim, H. W. Kim, S.-U. Lee, J.-R. Kim, T.-W. Kim, Y. J. Lee, H. J. Chae. Ru-supported lanthania–ceria composite as an efficient catalyst for CO_x-free H₂ production from ammonia decomposition. Appl. Catal. B, 2021, 285, 119831, 1-11.
- [2] J. Yang, Z. Nie, Y. Wang. Microstructure and emission ability of rare earth oxides doped molybdenum cathodes. Appl. Surf. Sci., 2003, 215, 1-4, 87-95.

- [3] A. V. Vishnyakov, I. A. Korshunova, V. E. Kochurikhin, L. S. Sal'nikova. Catalytic activity of rare earth oxides in flameless methane combustion. *Kinet. Catal.*, 2010, 51, 273-278.
- [4] S. R. Lim, S. D. Lee, H. S. Kim, F. S. H. Simanjuntak, H. Lee. Lanthanum oxide-catalyzed transesterification of dimethyl carbonate with glycerol: Effect of surfactant. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2014, 35, 11, 3163-3168.
- [5] C. H. Lin, K. D. Campbell, J. X. Wang, J. H. Lunsford. Oxidative dimerization of methane over lanthanum oxide. *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 534-537.
- [6] S.-J. Kim, W.-K. Han, S.-G. Kang, M.-S. Han, Y.-H. Cheong. Formation of lanthanum hydroxide and oxide via precipitation. *Solid State Phenomena*, 2008, 135, 23-26.
- [7] A. B. Yousaf, M. Imran, M. Farooq, P. Kasak. Interfacial phenomenon and nanostructural enhancements in palladium loaded lanthanum hydroxide nanorods for heterogeneous catalytic applications. *Sci. Rep.*, 2018, 8, 4354, 1-9.
- [8] K. Wang, Y. Wu, H. Li, M. Li, F. Guan, H. Fan. A hybrid antioxidizing and antibacterial material based on Ag-La₂O₃ nanocomposites. *J. Inorg. Biochem.*, 2014, 141, 36-42.
- [9] O. M. Lavrynenko, O. Yu. Pavlenko, M. N. Zahornyi, S. F. Korichev. Morphology, phase and chemical composition of the nanostructures formed in the systems containing lanthanum, cerium, and argentum. *Chem. Phys. Technol. Surf.*, 2021, 12, 4, 382-392.
- [10] O. M. Lavrynenko, V. V. Vember, O. Yu. Pavlenko, M. M. Zahornyi. The study of physical-chemical properties and biological activity of nanocomposites based on cerium and lanthanum oxides doped with silver. In: *Abs. 7th Int. Mater. Sci. Conf. High Mat Tech*, 2021, Kyiv, UMRS, 81-81.
- [11] M. Zahornyi, O. Lavrynenko, N. Tyschenko, A. Ragulya, V. Riabovol, T. Zinchenko. Structural features and toxicological properties of TiO₂/Ag and La₂O₃/Ag nanocomposites. In: *Proc. Int. Young Sci. Conf. Mater. Sci. Surf. Eng.*, 2021, Lviv, Karpenko Phys.-Mech. Inst., 82-84.
- [12] R. Castaceda, E. Chavira, O. Peralta. Product prediction: Intermediates formed during rare earth reactions. *J. Mexican Chem. Soc.*, 2014, 58, 1, 82-87.
- [13] A. Neumann, D. Walter. The thermal transformation from lanthanum hydroxide to lanthanum hydroxide oxide. *Thermochimica Acta*, 2006, 445, 200-204.
- [14] S. Bernal, F. J. Botana, R. Garcia, J. M. Rodriguez-Izquierdo. Thermal evolution of a sample of La₂O₃ exposed to the atmosphere. *Thermochimica Acta*, 1983, 66, 139-145.
- [15] S.-J. Kim, W.-K. Han, S.-G. Kang, M.-S. Han, Y.-H. Cheong. Formation of lanthanum hydroxide and oxide via precipitation. *Solid State Phenomena*, 2008, 135, 23-26.
- [16] M. Mazloumi, S. Zanganeh, A. Kajbafvala, M. R. Shayegh, S. K. Sadrnezhaad. Formation of lanthanum hydroxide nanostructures: Effect of NaOH and KOH. *Solvents IJE Trans. B*, 2008, 21, 2, 169-176.

RAMAN STUDIES ON CARBON-CONTAINING PHASES IN NANOSIZED-ZrO₂/C AND NANOSIZED-(ZrC,ZrO₂)/C COMPOSITES

A. Martiz^{1,2}, A. Farkas³, Z. Karoly¹, F. P. Franguelli^{1,4},
S. K. Samaniego¹, A. Menyhard¹, L. Kotai^{2,5}

¹ Budapest University of Technology and Economics
Department of Physical Chemistry and Materials Science
Budapest, Hungary
josalmar20@gmail.com

² Research Centre for Natural Sciences
Institute of Materials and Environmental Chemistry
Budapest, Hungary
kotai.laszlo@ttk.hu

³ Budapest University of Technology and Economics
Department of Organic Chemistry and Technology
Budapest, Hungary

⁴ Budapest University of Technology and Economics
Department of Inorganic and Analytical Chemistry
Budapest, Hungary

⁵ Deuton-X Ltd.
Erd, Hungary

Accepted 2022 January 17

Abstract

Raman spectroscopic studies were performed to identify the nature of the carbon-containing phases in nano-(ZrC,ZrO₂)/C composites. The nano-ZrO₂/C composites were prepared in a tube furnace by heat-treatment of zirconium-loaded sulfonated styrene-divinylbenzene resins between 1000 and 1400 °C. The plasma processing of a nano-ZrO₂/C sample in inert or reducing atmosphere resulted in nano-(ZrC,ZrO₂)/C composites. The Raman spectra of the nano-ZrO₂/C samples show that the ratio of the amorphous carbon / graphitic components decreases, whereas the fraction of distorted graphite structures increases with increasing reaction temperature and time. This can be attributed to the formation of new graphene edges by the condensation of the polyene content in the amorphous carbon. The ratio of the amorphous carbon practically does not change if the plasma treatment was performed under inert (Ar+He) atmosphere. In contrast, under reducing (Ar+H₂) atmosphere, the amorphous carbon almost completely crystallizes into graphite. The ratio of the defective / regular graphite structures and the change of the thickness or separation of the graphene (monolayer carbon) sheets are higher under inert than reducing plasma conditions. We found no catalytic effect of ZrC on the graphite crystallization under inert plasma conditions, but in the presence of H₂, ZrC may catalyze the graphitization process.

1. Introduction

Zirconium carbide–carbon (ZrC/C) composites belong to the important strategic materials in emitters and coatings developed for nuclear reactor fuels due to their extremely high melting point, mechanical strength, small neutron absorption cross-section, high sorption capacity, and (radiolytic) stability towards radioactive isotopes [1 – 4].

The main routes to synthesize ZrC/C composites are solid-state reactions of elementary carbon and Zr or Zr-compounds like ZrH₂ or ZrO₂ [5, 6], or the reactions of zirconium or its compounds like Zr-acetate or oxychloride with organic carbon sources such as methyl halides [7 – 10]. In another method, Zr-loaded polymers, especially ion exchangers are carbonized under various conditions including plasma-assisted heat treatments [3, 4, 11 – 13]. It results (ZrC,ZrO₂)/C composites with adjustable ZrC content and various forms of carbon phases. The zirconium carbide in such composites generally contains some carbon vacancies [6]. However, the reaction of carbon-deficient ZrC_x structures with the free carbon-content of the ZrC/C composites results in the formation of non-stoichiometric Zr_{1-x}C (carbon-rich) materials which increase their sinterability [14].

In this paper we studied the nano-(ZrC,ZrO₂)/C composites and their nano-ZrO₂/C precursors prepared from sulfonated styrene-divinylbenzene copolymers [11] by Raman spectroscopy to reveal the properties of the carbon phases in the composites.

The samples prepared in a tube-furnace were labeled as X-DVB-Zr-T-t, where X, T and t stand for the DVB content in the initial sample, the pyrolysis temperature (1000, 1200 and 1400 °C) and the reaction time (2 or 8 h), respectively.

In addition, 8-DVB-Zr-1000-2 sample was subjected to plasma processing under inert (Ar+He) or reducing (Ar+H₂) conditions. The samples were labeled as 8-DVB-Zr-He and 8-DVB-Zr-H₂, respectively.

2. Experimental

2.1. Preparation of samples

Varion KS samples and zirconyl chloride were supplied by Deuton-X Ltd (Erd, Hungary). Preparation of zirconium-loaded sulfonated Varion KS-2 and KS-8 resin is described in [11] using zirconyl chloride octahydrate (0.5 mass % Zr, in 3 M HCl). These resin samples were ground in a planetary ball mill (225 rpm, 30 min), and pyrolyzed in an alumina tubular furnace under Ar atmosphere at 1000, 1200 and 1400 °C for 2 or 8 h in each case. The ZrO₂@C sample prepared by pyrolysis at 1000 °C for 2 h was subjected to a further in-flight thermal plasma treatment in an inert (He) or a reducing (H₂) atmosphere. Detailed descriptions of the plasma processing are available in [11, 15, 16].

A Horiba Jobin–Yvon LabRAM-type micro-spectrometer was used with an external laser source of 532 nm Nd-YAG for Raman spectroscopy. The laser beam was focused on an objective of 20X (numerical aperture = 0.4). A confocal hole of 1000 μm was used in the confocal system, and a grating monochromator of 1800 mm⁻¹ was used for light dispersion. The detected wavenumber was scanned with 3 cm⁻¹ of resolution, 60 s of accumulation time per point, in a spectral range of 200 – 3400 cm⁻¹.

3. Results and discussions

3.1. Preparation and properties of Zr-loaded ion-exchangers (2-DVB-Zr and 8-DVB-Zr)

Two styrene-divinylbenzene copolymer-based sulfonated ion-exchangers with 2 and 8 wt. % divinylbenzene content and 1.69 and 1.63 average sulphonation degree/ring were loaded with zirconyl chloride ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) in a 3 M HCl solution as detailed in [11]. The maximum Zr-loading was not higher than ca. 80 % because mainly the p-position sulfonic acid groups are capable of fixing zirconium, whereas the sterically unfavorable o-position sulfonic acid groups cannot bind the zirconyl ions [11].

3.2. Thermal decomposition of Zr-loaded Varion KS ion-exchangers

The styrene-DVB copolymers decompose on heating with the formation of solid carbonaceous materials and liquid / gaseous hydrocarbons [17, 18]. The proportion of the solid / liquid / gaseous decomposition products and the hardness of the solid residue strongly depend on the DVB content, sulfonation degree and the metal content of the modified resin [18 – 20]. Metal loading of the sulfonated ion exchangers results in a higher production yield of the solid fraction. Additionally, the sulfonate groups are converted into SO_2 or metal sulfides, if the metals are sulfidophilic [19, 21]. Due to Zr–O bonds in the starting Zr-loaded ion-exchangers, stable nanosized ZrO_2 polymorphs (tetragonal, monoclinic and cubic) containing carbon composites were formed [11]. XRD analysis revealed the formation of graphitic and amorphous carbon, too, the amount of which depends on the reaction conditions [11] (Table 1). RF thermal plasma treatment of the 8-DVB- ZrO_2 -1000-2 sample was performed under inert ($\text{Ar} + \text{He}$) and reducing atmospheres ($\text{Ar} + \text{H}_2$).

Table 1. Carbon composition of nano- ZrO_2/C and nano- $(\text{ZrO}_2, \text{ZrC})/\text{C}$ composites from XRD.

Sample	Carbon content (XRD), wt. %		Graphite / amorphous carbon ratio
	Graphite	Amorphous carbon	
2-DVB-Zr-1000-2	~ 50	~ 15	~ 3.3
2-DVB-Zr-1200-2	~ 45	~ 30	~ 1.5
2-DVB-Zr-1400-2	~ 40	~ 45	~ 0.9
2-DVB-Zr-1400-8	~ 20	~ 60	~ 0.3
8-DVB-Zr-1000-2	~ 30	~ 60	~ 0.5
8-DVB-Zr-1200-2	~ 25	~ 65	~ 0.3
8-DVB-Zr-1400-2	~ 30	~ 65	< 0.5
8-DVB-Zr-1400-8	~ 20	~ 75	< 0.4
8-DVB-Zr-He	~ 55	–	–
8-DVB-Zr- H_2	~ 55	–	–

With increasing temperature during pyrolysis, the graphite content showed decreasing tendency for the 2 % DVB containing samples. In contrast, little changes without any definite trend could be found in the case of samples with 8 % DVB content. The decreased graphite content is unexpected because the higher temperature and prolonged time should promote crystallization and graphitization.

These results most probably can be attributed to the inaccuracy of the XRD method for comparing the proportion of crystalline and amorphous carbonaceous phases. Therefore, to characterize the amorphous / graphitic carbon phases in these samples, we performed detailed Raman studies with deconvolution of the Raman band structures.

3.3. Raman studies on nano-ZrO₂/C and nano-(ZrO₂,ZrC)/C samples

Due to the amorphous carbon content and defects in graphite, powder XRD analysis is not suitable for the reliable characterization of the carbon matrix in the prepared nano-ZrO₂/C and nano-(ZrO₂,ZrC)/C samples. In contrast, Raman spectroscopy is sensitive not only to changes in the crystalline but also in the molecular structures (long-range order). Hence, the Raman spectra of graphite or graphite-like materials resulting from lattice vibrations are sensitive to the presence and degree of structural disorders. This allows determining the degree of graphitization by Raman spectroscopy [22 – 27].

Highly ordered monocrystalline graphite has two first-order Raman bands (G) and G1 (2D) at around 1580 and 2687 cm⁻¹ (E_{2g} symmetry, degenerated optical mode at the center of Brillouin zone, and harmonic in-plane transverse optical mode close to the zone boundary K point, respectively [28 – 30], ideal graphite lattice).

The disordered graphitic lattice has a band D1 (D) around and D2 (D') at around 1350 and 1620 cm⁻¹, respectively (A_{1g} and E_{2g} symmetry, phonon of the in-plane longitudinal optical branch close to the zone center, and the in-plane acoustic branch close to the K point, or graphene layer edges and surfaces, respectively) [31 – 34].

D3 (D" or A) band characterizes the amorphous carbon at ca. 1500 cm⁻¹, whereas D4 (I) band at ca. 1200 cm⁻¹ contains the disordered graphite lattice (A_{1g}) or polyenes and ionic impurities induced modes [22, 25, 35, 36]. The second-order Raman spectra of carbonaceous materials contain weak D+D" combination and 2D' harmonic overtone bands [37 – 39].

The Raman spectra of nano-ZrO₂/C samples made from 2 % DVB containing Zr-loaded Varion KS by heat treatment at 1000 (a) and 1200 °C (b) for 2 h and at 1400 °C for 2 h (c) and 8 h (d), respectively, are illustrated in Figure 1.

The positions and assignment of the Raman shifts after deconvolution are summarized in Table 2. Both the peak intensity of D" bands (amorphous carbon) and the intensity ratio of D"/(D+D'+G) peaks (amorphous / all graphitic component) gradually decrease with increasing the reaction temperature and time, which suggests advancing graphitization.

The intensity ratio of D/G bands slightly increases with increasing heating temperature, while the increase is more pronounced with prolonged time indicating the increased fraction of the distorted graphite. The D4 peak intensities decrease, whereas the D1 peak intensities increase (new graphene edges) with increasing the reaction time and temperature, which can be attributed to the formation of new graphene edges by condensation of polyenes in the amorphous carbon.

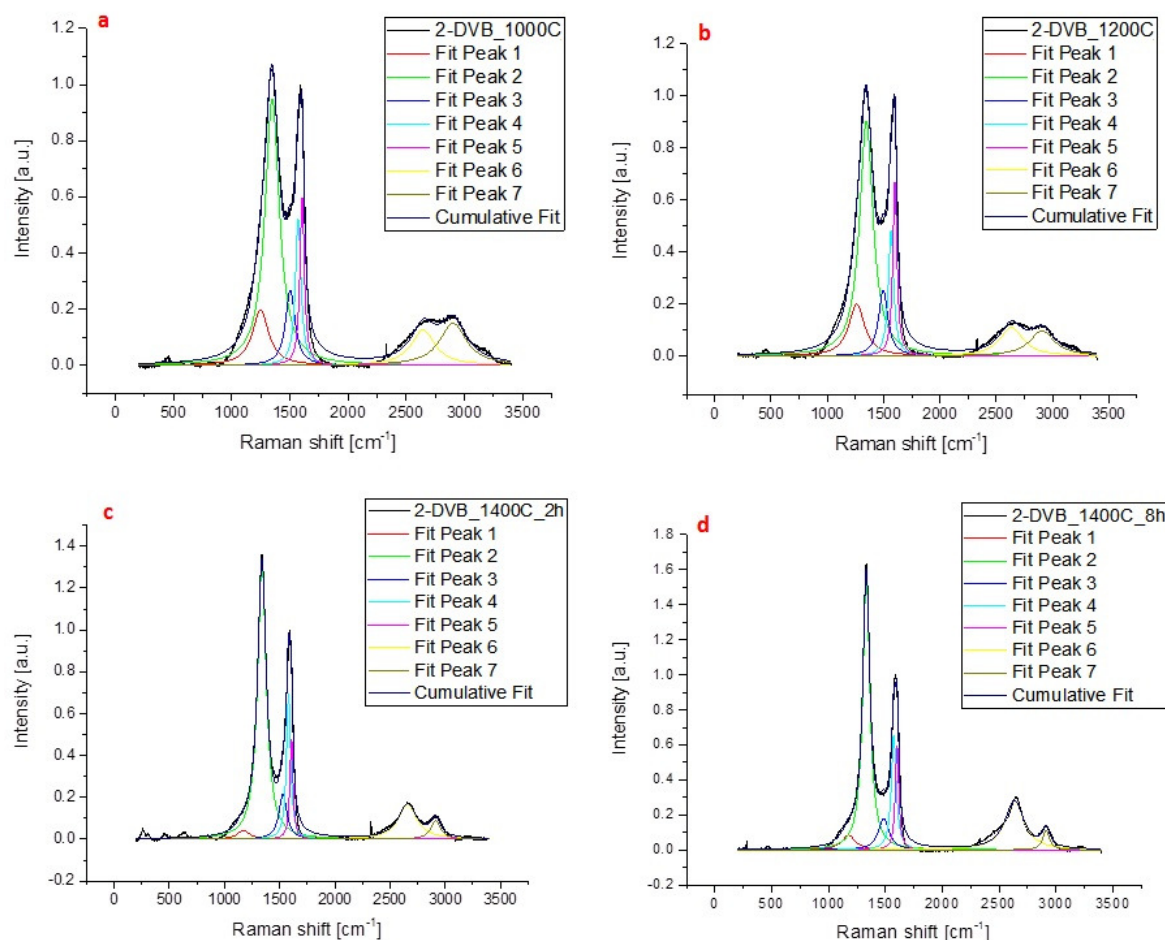


Figure 1. Raman spectra of nano-ZrO₂/C samples made from 2 % DVB containing Zr-loaded Varion KS by heat treatment at 1000 (a) and 1200 °C (b) for 2 h and at 1400 °C for 2 (c) and 8 h (d), respectively.

Table 2. Raman bands of nano-ZrO₂/C samples made from 2 % DVB containing Zr-loaded Varion KS by heat treatment at 1000 and 1200 °C for 2 h and at 1400 °C for 2 and 8 h.

Sample	Raman shifts in cm ⁻¹ / intensities							Raman shift intensity ratios		
	D* (D4)	D (D1)	D'' (D3)	G	D' (D2)	2D (G1)	D+D'	I _D /I _G	I _{D'} /I _G	I _{D'} /I _{D+D'+G}
2-DVB-Zr-1000-2	1247 (0.20)	1347 (0.95)	1503 (0.27)	1571 (0.52)	1605 (0.60)	2645 (0.13)	2902 (0.15)	1.81	0.24	0.13
2-DVB-Zr-1200-2	1260 (0.20)	1346 (0.90)	1496 (0.25)	1565 (0.48)	1600 (0.67)	2634 (0.11)	2906 (0.10)	1.88	0.23	0.12
2-DVB-Zr-1400-2	1171 (0.04)	1339 (1.32)	1530 (0.22)	1580 (0.69)	1606 (0.48)	2658 (0.16)	2913 (0.09)	1.91	0.24	0.09
2-DVB-Zr-1400-8	1175 (0.08)	1331 (1.56)	1484 (0.18)	1573 (0.66)	1602 (0.60)	2635 (0.28)	2913 (0.11)	2.38	0.43	0.06

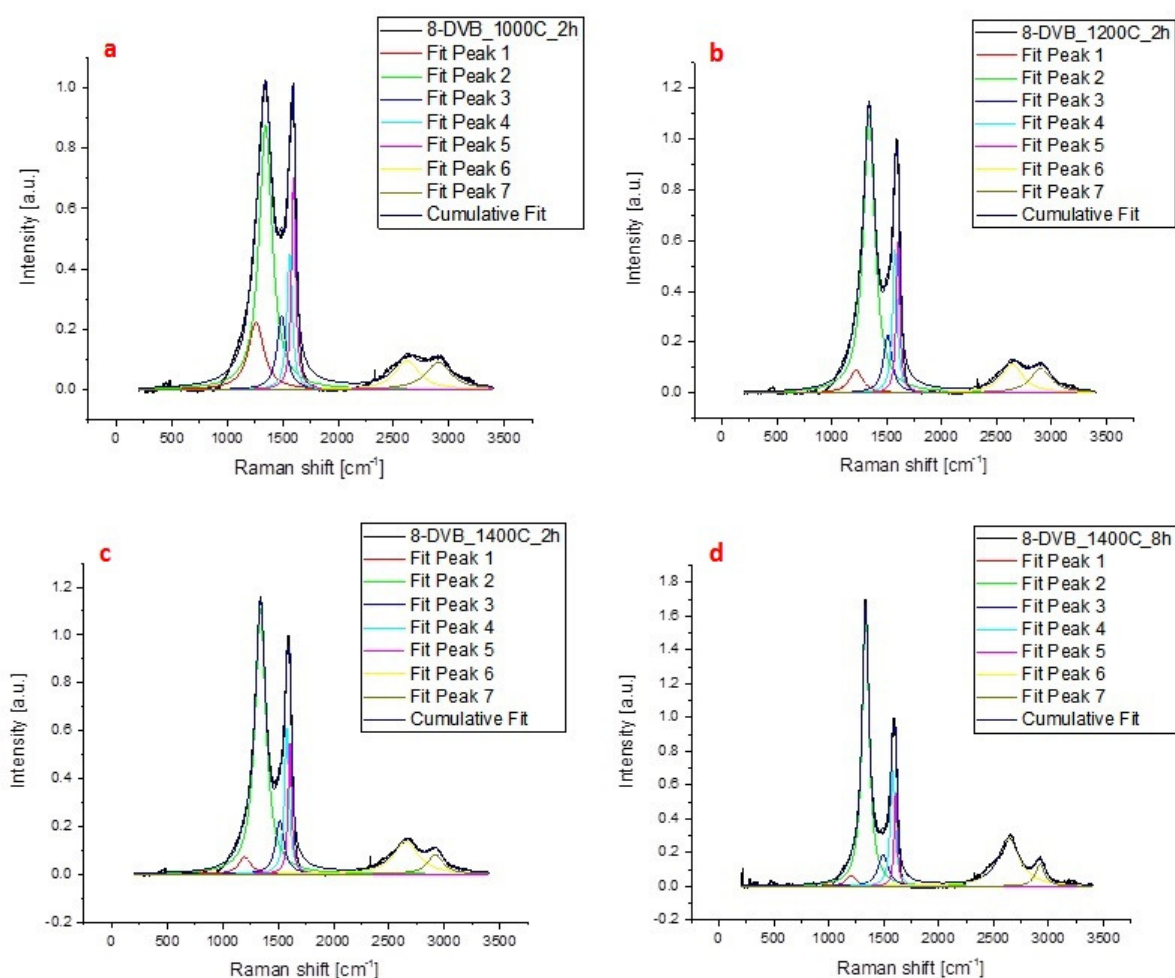


Figure 2. Raman spectra of nano-ZrO₂/C samples made from 8 % DVB containing Zr-loaded Varion KS by heat treatment at 1000 (a) and 1200 °C (b) for 2 h and at 1400 °C for 2 (c) and 8 h (d), respectively.

Table 3. Raman bands of nano-ZrO₂/C samples made from 8 % DVB containing Zr-loaded Varion KS by heat treatment at 1000 and 1200 °C for 2 h and at 1400 °C for 2 and 8 h.

Sample	Raman shifts in cm ⁻¹ / intensities							Raman shift intensity ratios		
	D* (D4)	D (D1)	D'' (D3)	G	D' (D2)	2D (G1)	D+D'	I _D /I _G	I _{2D} /I _G	I _{D'} /I _{D+D'+G}
8-DVB-Zr-1000-2	1260 (0.22)	1347 (0.88)	1491 (0.25)	1563 (0.45)	1599 (0.70)	2623 (0.10)	2903 (0.09)	1.94	0.21	0.12
8-DVB-Zr-1200-2	1220 (0.09)	1339 (1.09)	1509 (0.23)	1574 (0.57)	1603 (0.60)	2642 (0.11)	2902 (0.10)	1.93	0.20	0.10
8-DVB-Zr-1400-2	1200 (0.07)	1341 (1.11)	1516 (0.22)	1578 (0.61)	1606 (0.55)	2652 (0.14)	2917 (0.08)	1.81	0.23	0.09
8-DVB-Zr-1400-8	1204 (0.06)	1335 (1.63)	1495 (0.19)	1581 (0.69)	1609 (0.55)	2638 (0.28)	2922 (0.13)	2.37	0.41	0.07

The Raman spectra of nano-ZrO₂/C samples made from 8 % DVB containing Zr-loaded Varion KS by heat treatment at 1000 (a) and 1200 °C (b) for 2 h and at 1400 °C for 2 (c) and 8 h (d), respectively, are shown in **Figure 2**. Peak positions and their assignment are summarized in **Table 3**. The general tendencies are practically similar to the samples made from 2 % DVB containing Zr-loaded ion exchangers. The intensity ratio of D''/(D+D'+G) (amorphous /all graphitic component) gradually decreases with increasing the reaction temperature and time according to the progress of graphitization. On the other hand, the intensity ratio of D/G bands is hardly affected by the heating temperature, however increases with prolonged reaction time. Similar to 2 % DVB containing samples, the D4 peak intensities decrease here, too. The D1 peak also rises with increasing reaction time and temperature, which shows the formation of new graphene edges. These above results show that the powder XRD analysis is inadequate to determine the ratio of amorphous carbon / graphite components in the nano-ZrO₂/C composites. Raman spectroscopy, however, is suitable to follow even the quantitative changes among the different carbonaceous materials like amorphous carbon, graphite and distorted graphite structures.

Furthermore, the 2D Raman band intensity reflects the ABAB stacking and the crystal sizes [39]. The I_{D}/I_G ratio relates to the thickness or separation of the graphene (monolayer carbon) sheets. This parameter changed for both type of resin samples only when they were subjected for a longer period (8 h) of heat treatment at 1400 °C. The increase in the amount of distorted graphite structures may be attributed to the Zr intercalation effect onto the carbons structures [40]. In contrast, the catalytic effect of ZrC on the graphitization process [40] can be neglected because no ZrC formation could be detected from the ZrO₂ and amorphous carbon / graphite reactions [11] below 1400 °C. The formation of ZrC was detected only above 1500 °C in the ZrO₂/C systems [40].

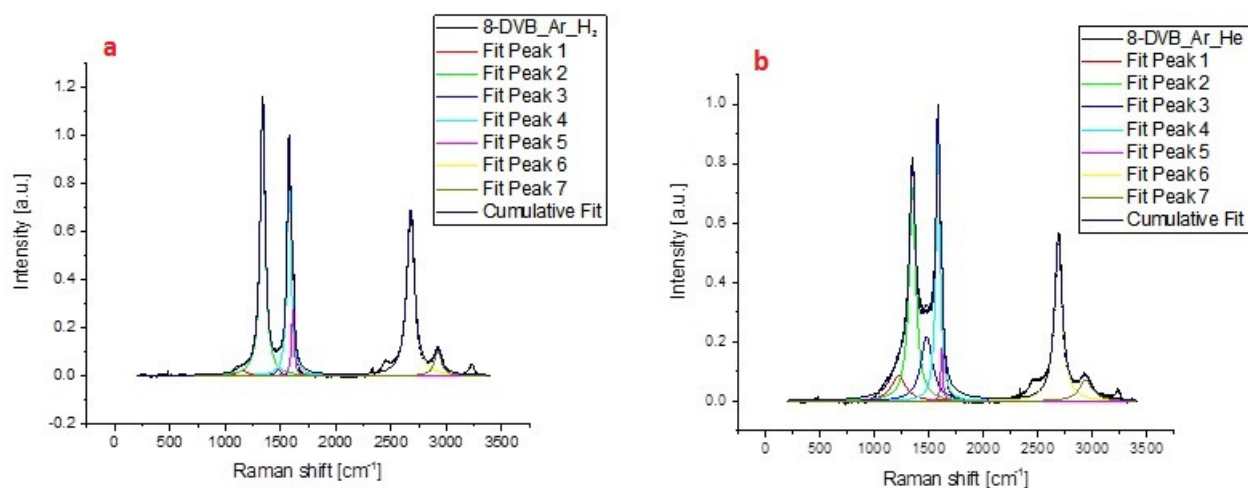


Figure 3. Raman spectra of nano-ZrO₂/C samples made from 8 % DVB containing Zr-loaded Varion KS by RF-plasma treatment under H₂ (a) and He (b) atmospheres.

In order to study the possible catalytic effect of the ZrC content on the graphitization process, RF thermal plasma tests have been carried out in inert (Ar+He) and reducing (Ar+H₂) atmospheres. The relative amounts of the amorphous and graphitic carbon structures and their state was investigated by Raman spectroscopy, too (see **Figure 3** and **Table 4**).

Table 4. Raman bands of nano-ZrO₂/C samples made from 8 % DVB containing Zr-loaded Varion KS at 1000 °C, and by RF-plasma treatment under H₂ and He atmospheres.

Sample	Raman shifts in cm ⁻¹ /intensities							Raman shift intensity ratios		
	D* (D4)	D (D1)	D'' (D3)	G	D' (D2)	2D (G1)	D+D'	I _D /I _G	I _D /I _G	I _D '/I _{D+D'+G}
8-DVB-Zr-1000-2	1260 (0.22)	1347 (0.88)	1491 (0.25)	1563 (0.45)	1599 (0.70)	2623 (0.10)	2903 (0.09)	1.94	0.21	0.12
8-DVB-Zr-1200-2	1156 (0.02)	1339 (1.14)	1480 (0.03)	1577 (0.95)	1611 (0.28)	2677 (0.69)	2924 (0.10)	1.20	0.72	0.01
8-DVB-Zr-1400-2	1218 (0.08)	1345 (0.72)	1477 (0.22)	1580 (0.89)	1614 (0.18)	2685 (0.54)	2935 (0.07)	0.81	0.61	0.12

The ratio of the amorphous carbon practically did not change if the plasma treatment was performed in inert (He enriched) atmosphere. In contrast, in reducing (H₂ enriched) atmosphere the amorphous fraction almost completely disappeared. The ratio of distorted / regular graphite structures was also decreased on plasma treatment that can be attributed to the building up of regular graphite structures. The change in the defective / regular graphite ratio is greater under inert than reducing plasma conditions. Similar trend was found for the thickness or separation of the graphene (monolayer carbon) sheets (*I_D* / *I_G* ratio). The relative amount of surface graphene defects decreased in inert but increased in reducing atmosphere, whereas the edge-type defects decreased in both samples, but to a greater extent in inert than in reducing atmosphere. ZrC reportedly has a catalytic effect on the graphite crystallization [40], but the ZrC content in the prepared composite samples resulted in significantly different conversion ratio of the amorphous to graphite carbon content depending on the applied plasma conditions. In inert atmosphere, practically not any amorphous carbon was transformed into graphite, whereas under reducing atmosphere the transformation was almost complete. It shows that the presence of ZrC may not be the sole factor responsible for the transformation of amorphous carbon into graphite, but the presence of H₂ also has a significant contribution.

4. Conclusion

Raman spectra of graphitic and other carbons found in the nano-ZrO₂/C and nano-(ZrO₂,ZrC)/C composites was studied. The nanostructured composite was prepared by the pyrolysis of modified resins under various conditions between 1000 and 1400 °C for 2 or 8 h. Some of the pyrolyzed composites were also subjected to a subsequent plasma treatment in reducing or inert atmosphere. The composite composed in part of carbonaceous material but the powder XRD analysis did not give accurate results to determine the amorphous carbon to graphite ratio in the product. Raman spectroscopy, however, proved to be a useful tool to gain information on the ratio of amorphous carbon to graphite, the fraction of the defective graphite structure and on the change of the thickness / separation of the graphene (monolayer carbon) sheets. The effect of the plasma treatment greatly depended on the applied plasma conditions.

The amorphous carbon content in the ZrO₂/C sample was not changed under inert conditions but almost completely disappeared under reducing (H₂ containing) atmosphere. It shows that the presence of ZrC alone is not enough to catalyze the transformation of amorphous carbon into graphite. However the ZrC catalyzed graphitization can be promoted with H₂. The amount of regular graphite structure is higher in the samples subjected to plasma treatment than in the samples fabricated only in the tubular furnace not higher than 1400 °C.

Acknowledgments

The research was supported by the European Union and the State of Hungary (co-financed by the European Regional Development Fund, VEKOP-2.3.2-16-2017-00013).

References

- [1] G. Liu, L. Cheng, K. Li, Z. Chen, X. Xiong, X. Luan. Damage behavior of atomic oxygen on zirconium carbide coating modified carbon / carbon composite. *Ceram. Int.*, 2020, 3, 3324–3331.
- [2] H. O. Pierson. *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications*. 1997, Noyes Publ.
- [3] N. Scales, J. Chen, R. D. Aughterson, I. Karatchevtseva, A. Stopic, G. R. Lumpkin, V. Luca. Porous ZrC-carbon microspheres as potential insoluble target matrices for production of ¹⁸⁸W/¹⁸⁸Re. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2018, 318, 2, 835–847.
- [4] N. Scales, J. Chen, T. L. Hanley, D. P. Riley, G. R. Lumpkin, V. Luca. Hierarchically porous carbon-zirconium carbide spheres as potentially reusable transmutation targets. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2015, 212, 100–109.
- [5] M. X. Zhang, Q. D. Hu, B. Huang, J. G. Li. Fabrication of ZrC particles and its formation mechanism by self-propagating high-temperature synthesis from Fe–Zr–C elemental powders. *J. Alloys Comp.*, 2011, 509, 31, 8120–8125.
- [6] T. I. Alekseeva, G. V. Galevsky, V. V. Rudneva, A. N. Cherepanov, L. Stafetsky, S. G. Galevsky. Analysis of modern production of zirconium carbide. *IoP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2018, 411, 012006 (1–4).
- [7] K. Ikawa, K. Iwamoto. Coating microspheres with zirconium carbide–carbon alloy. *J. Nucl. Mater.*, 1974, 52, 1, 128–130.
- [8] K. Ikawa. Vapor deposition of zirconium carbide–carbon composites by the chloride process. *J. Less-Comm. Met.*, 1972, 29, 3, 233–239.
- [9] J. X. Wang, D. W. Ni, S. M. Dong, G. Yang, Y. F. Gao, Y. M. Kan, X. W. Chen, Y. P. Cao, X. Zhang. Synthesis of nanocrystallized zirconium carbide based on an aqueous solution-derived precursor. *RSC Adv.*, 2017, 7, 37, 22722–22727.
- [10] F. Li, X. Huang, G. J. Zhang. Scalable foaming assisted synthesis of ZrC nanopowder by carbothermal reduction. *Ceram. Int.*, 2015, 41, 3335–3338.
- [11] A. Martiz, Z. Karoly, L. Trif, M. Mohai, L. Bereczki, P. Nemeth, Zs. Molnar, A. Menyhard, R. P. Pawar, S. Tekale, L. Kotai. Plasma-assisted preparation of nano-(ZrC,ZrO₂)@carbon composites from Zr-loaded sulfonated styrene-divinylbenzene copolymers. *J. Therm. Anal. Calorimetry*, 2022. – *accepted to publish*.
- [12] M. D. Sacks, C. A. Wang, Z. Yang, A. Jain. Carbothermal reduction synthesis of nanocrystalline zirconium carbide and hafnium carbide powders using solution-derived precursors. *J. Mater. Sci.*, 2004, 39, 19, 6057–6066.
- [13] A. Martiz, Z. Karoly, E. Bodis, P. Fazekas, M. Mohai, I. Bertoti, A. M. Keszler. In-flight synthesis of nanosized ZrC particles from various precursors in RF-thermal plasma. *Period. Polytech. Chem. Eng.*, 2021, 65, 3, 331–342.
- [14] Y. Zhou, T. W. Heitmann, E. Bohannon, J. C. Schaeperkoetter, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas. Carbon vacancy ordering in zirconium carbide powder. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, 103, 4, 2891–2898.
- [15] P. Fazekas, E. Bodis, A. M. Keszler, Z. Czegeny, S. Klebert, Z. Karoly, J. Szepvolgyi. Decomposition of chlorobenzene by thermal plasma processing. *Plasma Chem. Plasma Proc.*, 2013, 33, 4, 765–778.

- [16] P. Fazekas, Z. Czegeny, J. Mink, E. Bodis, S. Klebert, C. Nemeth, A. M. Keszler, Z. Karoly, J. Szepvolgyi. Decomposition of poly(vinyl chloride) in inductively coupled radiofrequency thermal plasma. *Chem. Eng. J.*, 2016, 302, 163-171.
- [17] T. Kocsis, Z. May, Z. Czegeny, B. Sreedhar, R. P. Pawar, L. Kotai. Perspectives of magnetic and nanosized metal-containing amorphous carbon composite chemosorbents and catalysts. *Nano Studies*, 2016, 14, 7-35.
- [18] V. S. Komarov, M. I. Yatsevskaya, O. A. Sycheva. Properties of activated carbon produced from spent ion-exchange resins. *Dokl. Akad. Nauk BSSR*, 1985, 29, 11, 1010-1023.
- [19] L. Kotai, T. Pasinszki, Z. Czegeny, S. Balint, I. Sajo, Z. May, P. Nemeth, Z. Karoly, P. K. Sharma, V. Sharma, K. Banerji. Metal and metal-sulphide containing carbons from sulphonated styrene-divinylbenzene copolymer based ion-exchangers. *Eur. Chem. Bull.*, 2012, 1, 10, 398-400.
- [20] N. Shigeharu, H. Shinichi. Preparation of carbon products. JPS57191213 (A), C01B31/02, 1981.
- [21] T. Pasinszki, M. Krebsz, D. Chand, L. Kotai, Z. Homonnay, I. E. Sajo, T. Vaczi. Carbon microspheres decorated with iron sulfide nanoparticles for mercury(II) removal from water. *J. Mater. Sci.*, 2020, 55, 4, 1425-1435.
- [22] J. B. Donnet. Black and white fillers and tire compounds. *Rubber Chem. Technol.*, 1998, 71, 323-341.
- [23] L. Bokobza. Elastomeric composites based on nanospherical particles and carbon nanotubes: A comparative study. *Rubber Chem. Technol.*, 2013, 86, 423-448.
- [24] M. Moniruzzaman, K. I. Winey. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules*, 2006, 39, 5194-5205.
- [25] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal. Graphene-based materials: Past, present and future. *Prog. Mater. Sci.*, 2011, 56, 1178-1271.
- [26] H. Kim, C. W. Macosko. Processing-property relationships of polycarbonate / graphene composites. *Polymer*, 2009, 50, 3797-3809.
- [27] M. Hernandez, M. del Mar Bernal, R. Verdejo, T. A. Ezquerro, M. A. Lopez-Manchado, Overall performance of natural rubber / graphene nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.*, 2012, 73, 40-46.
- [28] J. F. Rabolt, R. Santo, J. D. Swalen. Raman measurements on thin polymer-films and organic monolayers. *Appl. Spectrosc.*, 1980, 34, 517-521.
- [29] F. Adar, M. Delhay, E. Da Silva. Evolution of instrumentation for detection of the Raman effect as driven by available technologies and by developing applications. *J. Chem. Edu.*, 2007, 84, 50-60.
- [30] D. A. Long. Early history of the Raman effect. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 1988, 7, 317-349.
- [31] M. Maiti, M. Bhattacharya, A. K. Bhowmick. Elastomer nanocomposites. *Rubber Chem. Technol.*, 2008, 81, 384-469.
- [32] J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*, 2011, 52, 5-25.
- [33] A. Jorio. Raman spectroscopy in graphene-based systems: Prototypes for nanoscience
- [34] P. May, M. Lazzeri, P. Venezuela, F. Herziger, G. Callsen, J. S. Reparaz, A. Hoffmann, F. Mauri, J. Maultzsch. Signature of the two-dimensional dispersion in graphene probed by double-resonant Raman scattering. *Phys. Rev. B*, 2013, 87, 075402 (1-6).
- [35] S. Araby, I. Zaman, Q. Meng, N. Kawashima, A. Micheltore, H.-Ch. Kuan, P. Majewski, J. Ma, L. Zhang. Melt compounding with graphene to develop functional, high performance elastomers. *Nanotechnology*, 2013, 24, 165601 (1-14).
- [36] M. Galimberti, M. Coombs, V. Cipolletti, P. Riccio, T. Ricco, S. Pandini, L. Conzatti. Enhancement of mechanical reinforcement due to hybrid filler networking promoted by anorganoclay in hydrocarbon-based nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*, 2012, 65/66, 57-66.
- [37] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Poschl. Raman micro-spectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, 2005, 43, 1731-1742.
- [38] L. Bokobza, J. L. Bruneel, M. Couzi. Raman spectra of carbon-based materials (from Graphite to carbon black) and of some silicone composites. *C (J. Carbon Res.)*, 2015, 1, 77-94.
- [39] A. Merlen, J. G. Buijnsters, C. Pardanaud. A Guide to and review of the use of multiwavelength Raman spectroscopy for characterizing defective aromatic carbon solids: from graphene to amorphous carbons. *Coatings*, 2017, 7, 10, 153 (1-55).
- [40] A. Liu, L. Zhang, X. Yuan, X. Li, Y. Wu, X. Wang. Effect of ZrC formation on graphitization of carbon phase in polymer derived ZrC-C ceramics. *Mater.*, 2019, 12, 24, 4153 (1-13).

ლალი, ალმასი, საფირონი: ბარდშევა მეცნიერულ
შემეცნებაში – ძვირფასი მინერალებიდან
ლაზერებად, ბრაუნად, ნანომასალებად ...

მ. ავალიანი

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
რაფაელ აგლაძის ორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი
თბილისი, საქართველო
avaliani21@hotmail.com

მიღებულია 2022 წლის 7 თებერვალს

ანოტაცია

მიმოხილვით სტატიაში, რომელიც ეძღვნება ავტორის მამის – აპოლონ ავალიანის ხსოვნას, საკითხი განხილულია შემდეგი თანმიმდევრობით:

1. შესავალი;
2. მინერალების სახელწოდებების ეტიმოლოგია, მათი ფორმის, შედგენილობის, გეოგრაფიული ლოკაციის ან თვისებებიდან გამომდინარე;
3. ისტორიული მიმოხილვა, მითები და სიმბოლიზმი, „თვალი ბივრიტი“;
4. ფერადი კორუნდებისა და ალმასის კრისტალური აგებულება;
5. მინერალების თვისებები;
6. ხელოვნური კრისტალების მიღების მეთოდები და მათი თავისებურებანი;
7. კორუნდის ჯგუფის კრისტალებისა და ალმასის გამოყენება, ნახშირბადისა და მისი უახლესი ალოტროპების მოხმარება და სარგებელი;
8. ნახშირბადი, როგორც ალოტროპული მრავალფეროვნების მაგალითი, ალმასი, გრაფიტი, გრაფენი და სხვა ფუტურისტული მასალები; და
9. დასკვნა

ვუძღვნი მამის – აპოლონ ავალიანის ხსოვნას [1 – 3].

1. შესავალი

კრისტალების მიმართ ინტერესი უძველესი დროიდან აღინიშნება. მათი აღწერა და თვისებების შესახებ ინფორმაცია გვხვდება მრავალი ქვეყნის სხვადასხვა ლიტერატურულ ძეგლსა თუ ზეპირსიტყვიერებაში. ამა თუ იმ ძვირფასი ქვის

სახელწოდება გამოიყენებოდა პოეტური შედარებებისათვის თუ შინაარსის ანუ შინა ფარული არსის აღსანიშნავად ანდა გასაძლერებლად.

მაგალითად, ქართული სახელწოდებები, რომლებიც იცვლებოდა დროთა განმავლობაში, მოტანილია თუნდაც ქართული აღორძინების ხანის უბრწყინვალეს მეგლში – „ვეფხისტყაოსანში“. ამ გენიალურ ქმნილებაში ლალი მოხსენიებულია 38-ჯერ, ბადახში ანუ საუკეთესო ხარისხის ლალი – 18-ჯერ, იაგუნდი / საფირონი – 10-ჯერ, ალმასი – 5-ჯერ, ანდამატი კი – ერთხელ [4].

ეს ძვირფასი და ულამაზესი ქვები სხვა ცნობილი მწერლებისა და პოეტების შთაგონების წყაროსაც ასაზრდოებდა, იქნებოდა ეს ფლობერი, დიუმა, კუპრინი, გალაქტიონი, პაოლო იაშვილი თუ სხვანი და სხვანი; სხვადასხვა ეპოქის მხატვრებიც ასახავდნენ ამ მინერალების სიმშვენიერეს, მრავალი მეცნიერი იკვლევდა მათ თვისებებსა და აგებულებას დროთა განმავლობაში [5 – 15].

აქ მცირე ისტორიული ექსკურსი გავაკეთოთ. ერთსა და იმავე შორეულ 1768 წელს საფრანგეთის კუთვნილ სამ ტერიტორიაზე ციდან ქვების ცვენა იქნა დაფიქსირებული და გაოგნებულმა მოსახლეობამ დაიჯერა, რომ ეს სასწაული იყო. ამ „სასწაულით“ პარიზის მეცნიერებათა აკადემიაც დაინტერესდა და სპეციალური კომისია შექმნა ფაქტის შესამოწმებლად (მასში შედიოდა ცნობილი ქიმიკოსი ლავუაზიე). მაგრამ ზეციდან დედამიწაზე ქვის დაცემის შესაძლებლობა იმდენად წარმოუდგენელი ეჩვენათ, რომ კომისიამ და შემდეგ საფრანგეთის აკადემიამაც უარყო მისი ზეციური წარმოშობა. ამასობაში ქვათა „სასწაულებრივი“ ცვენა დედამიწაზე გრძელდებოდა და ამას თვითმხილველებიც ადასტურებდნენ.

ჩები მეცნიერი ე. ფ. ხლადნი იყო ერთ-ერთი პირველი, ვინც გაილაშქრა პარიზის აკადემიის დასკვნების წინააღმდეგ და თავის თამამ ნაშრომებში ამტკიცებდა, რომ ქვები ანუ მინერალები, მართლაც, ცვიოდა ციდან. რასაკვირველია, ასეთ ვარდნას ხშირად ფანტასტიკური ისტორიები ახლდა თან და უმეცარი ხალხი ამ ქვებს წმინდა თილისმად თვლიდა; მათ ხანდახან წამლადაც იღებდნენ.

ახლა უკვე ცხადზე უცხადესია, რომ მეცნიერი-პროგრესისტი ხლადნი აბსოლუტურად მართალი იყო, როცა ამბობდა, რომ ყოველწლიურად ქვები ცვივა ხან ერთეული, ხან ე.წ. წვიმის სახით, ხან მტვერავითაა, ხან მძიმე დიდი კრისტალური ბლოკების სახით მოვევლინება დედამიწას. ასეთ ქვებს მეტეორიტებს ვუწოდებთ. ეს სხეულები შეიძლება იყოს როგორც კრისტალური აგებულების, სალი ქვის ჩამონათალის, ასევე – ლითონის ნატეხის დარი. კრისტალური აგებულება აქვს, აგრეთვე, დედამიწაზე და მის სიღრმეებში მოპოვებულ უამრავ სხვადასხვა შეფერილობის მინერალს, მათ შორის, კორუნდებს – ლალსა და საფირონს, ასევე ზღვის სიღრმეებში მოძიებულ ქვებს [16 – 18].

ალმასის მორფოლოგია ძალიან მრავალფეროვანია. იგი გვხვდება როგორც მონოკრისტალების, ასევე პოლიკრისტალური ნაერთების სახით („დაფა“, „ბალახი“, „კარბონადო“). ალმასები გვხვდება ზოგჯერ ულტრამაღალი წნევის მეტამორფულ კომპლექსებში. ისინი ასოცირდება ეკლოგიტებთან და ღრმად მეტამორფოზებულ მოწის ანუ გრანატის გნეისების ქანებში.

მცირე ზომის ალმასები მნიშვნელოვანი რაოდენობითაა ნაპოვნი მეტეორიტებში, რომლებიც უძველესი, მზის წარმოქმნამდე უფრო ადრეული, წარმოშობისაა. ისინი ასევე წარმოიქმნება დიდ ასტრობლეტებში – გიგანტური მეტეორიტის კრატერებში, სადაც გვხვდება ხელახლა გამდნარი ქანები, რომლებიც მნიშვნელოვანი რაოდენობით შეიცავს წვრილმარცვლოვან ალმასს. ამ ტიპის ცნობილი საბადოა პოპიგაის

ასტრობლემა რუსეთის ჩრდილოეთ ნაწილში, კერძოდ, ციმბირში. უკანასკნელი ორი ასწლეულის მანძილზე კი სამხრეთ აფრიკის რესპუბლიკა გახდა ალმასების მსოფლიო მოპოვების ცენტრი.

2. ეტიმოლოგია – მინერალების სახელწოდებები, მათი ფორმის, შედგენილობის, გეოგრაფიული ლოკაციის ან თვისებებიდან გამომდინარე

მინერალის უმარტივესი განმარტება შემდეგია – ესაა ბუნებრივი არაორგანული ნივთიერება, რომელიც წარმოიქმნება დედამიწის ზედაპირზე ან მის წიაღში. ჩვენ ამ პუბლიკაციაში ძირითადად შევხებით მხოლოდ რამდენიმე მინერალს, რომლებიც ასევე ცნობილია, როგორც ძვირფასი ქვები: ლალს, საფირონსა და ალმასს.

ფრიად საინტერესო ნაშრომში [8] განხილულია ძვირფასი და ნახევრად ძვირფასი კრისტალების ქართული სახელწოდებები: იგვირიონი – სეილანი, მთის ბროლი – ქარწიბა, დამანი, გველის ნალოკი ქვა, მუდრეცი (სვანურად). გრანატის ჯგუფის ძვირფას ქვებს პიროპსა და ალმანდინს ქართულად ანთრაკი, იაკინთი, წითელი იაგუნდი ეწოდება; საფირონს – სოფრი, საპფირი, საპფირონი, ლურჯი იაგუნდი; მარჯანს – მოწი; გიშერს – სათი; სარდიონს – აყიყო, იამრანი; იასპს – ეშმა, ამარტა; ალუბასტრს – თაგვმარილა; ონიქსს – ანუქიონი, ანვიქითი, ფრცხილი; ამეთვისტოს – სნოსნა; ზურმუხტს – ზმური, სამარაგდი; მარგალიტს – მანგი; ქრიზობერილს – ზაბერჯათი, ზობარჯი, ბეჟმედი, კაცის თვალი; ფირუზს – ფეროზი; კეთილშობილ შპინელს – ბადახშანის ლალი; ქრიზოლიტს – ხვრისოლინტი; ტოპაზს – პაზიონი, თუპაზი, ტანპაზონი, ტანმბაზი, თეთრი იაგუნდი; და ა.შ.

მინერალი ბერილი ანუ აკვამარინი, რომელიც განსაკუთრებული სილამაზითაა გამორჩეული (ის ზღვისა და ცისფერია), ბერილოს, ბივრიტის, ბივრილის თვლის სახელდებით გვხვდება..

3. ისტორიული მიმოხილვა, მითები და სიმბოლიზმი, „თვალი ბივრიტი“

ძვირფასი თუ ნახევრად ძვირფასი ქვების ანუ სხვადასხვა ფერის, აგებულებისა თუ ღირებულების კრისტალების და დივერსიფიცირებული გეოლოგიური წარმოშობის მინერალების აღწერა, სახელწოდებანი, აგებულება და თვისებები შეისწავლება მრავალ სამეცნიერო და ტექნოლოგიურ დისციპლინაში: გეოლოგია, გეოქიმია, მინერალოგია, კრისტალოგრაფია, კრისტალოქიმია და ა.შ. ამ დისციპლინებთან მჭიდრო კავშირშია აგრეთვე ფიზიკა, ქიმია, ბიოფიზიკა, მასალათმცოდნეობა, ბიოლოგია, მედიცინა, მეტალურგია, დედამიწის შემსწავლელი მეცნიერებები და, რა თქმა უნდა, საიუველირო ინდუსტრია. აღიარებულია, რომ ძვირფასი და ნახევრად ძვირფასი ანუ ე.წ სანახელავო ქვების სახელწოდებების უმეტესობა ბერძნულ–ლათინური წარმოშობისაა ანდა არაბულ ან სპარსულ ენებში უდევს სათავე (მაგალითად, ლალი, ბროლი და ა.შ.). როგორც ზემოთ მოტანილი მაგალითიდან ჩანს, ქართულ სახელწოდებებში ზოგიერთი

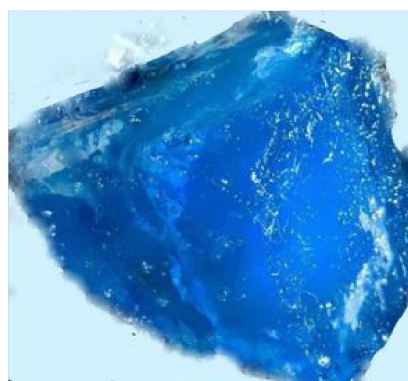
კრისტალის / ძვირფასი ქვის სახელდება ვარიაციებს მოიცავს და სხვადასხვა სახელწოდებას ატარებს. ფაქტიურად, თითქმის ყველა ენაზე, ისევე როგორც ქართულში, მინერალების ანუ ჩვენ სამ კონკრეტულ შემთხვევაში ძვირფასი ქვების / კრისტალების სახელწოდებანი ხშირად დაკავშირებულია მათ ფიზიკურ თვისებებთან, როგორიცაა ფერი, სიმტკიცე, ფორმა და სხვა.



(ა)



(ბ)



(გ)

სურათი 1. (ა), (ბ) და (გ): ბერილი
/ აქვამარინი, ე.წ. ზღვის
საფირონი ანუ ბივრიტი.

მაგალითად ავიღოთ ფერი: აქვამარინი (ანუ აკვამარინი) – ლათინურად ზღვის წყლის ფერი (სურათი 1ა და 1ბ), ლალი – არაბულ–სპარსული სახელია და წითელს ნიშნავს (სურათები 2 და 3).



(ა)



(ბ)

სურათი 2. (ა) და (ბ): ლალის
ბუნებრივი მინერალები.



(ა)



(ბ)

სურათი 3. (ა) მინერალი პიროპი და
(ბ) ბუნებრივი ძოწის დამუშავებული ქვა.

აქვამარინთან, იგივე ბერილთან, იგივე ბივრილთან მრავალი გადმოცემაა დაკავშირებული და ის ბევრის მთქმელი და მნიშვნელოვანი სიმბოლოა ქართველთათვის.

დაახლოებით 323 წელს, ზოგიერთი მკვლევარის აზრით, 316 – 317 ან შესაძლოა, 319 – 320 წლებში წმიდა ქალწული ნინო სომხეთის მხრიდან მოადგა საქართველოს, ფარავნის ტბიდან გამომავალ მდინარეს გაუყვა მტკვრის შესართავამდე და მცხეთაში მივიდა. დაღონებულმა იქ მცხოვრებთა კერპთაყვანისმცემლობით მოციქულთა სწორმა ნინომ მთაზე მდგომი არმაზის კერპები ლოცვის ძალით შემუსრა და დაამსხვრია. როდესაც ქარი, სეტყვა და ჭექა-ქუხილი შეწყდა, წმინდა ნინო მივიდა დამსხვრეულ კერპებთან და ნამსხვრევებიდან ამოიღო ბივრიტის ქვა, რომელიც არმაზის კერპს თვალის ადგილზე ჰქონდა ჩასმული.

მოციქულთა სწორმა ნინომ აიღო ბივრიტის თვალი და მცხეთაში საქადაგებლად წავიდა: თან წაიღო ბივრიტიც და სულიერი ცხოვრების ახალი ფორმაც.

თუ დავესესხებით პროფესორ მარიამ ჩხარტიშვილს, „თვალი ბივრიტი“ ქართველებისათვის წარმართობასა და ქრისტიანობას შორის ხიდის სიმბოლოა, ახალი ცხოვრების დასაწყისია. და ეს კარგად ჩანს, კერძოდ, ქართლის მოქცევის შემდეგ წარმართულ ეპოქაში შექმნილი და წარმართული სიმბოლიკით აღბეჭდილი ქართული ანბანის დანარჩუნების ფაქტში [19, 20].

ამრიგად, აქვამარინი ზღვის წყლისფერი ქვაა; aquamarine – ფრანგულად მას ზღვის საფირონსაც უწოდებენ: *aigue-marine* (*marine* – ზღვას ნიშნავს). ქართველთათვის ის ბივრიტია, მნიშვნელოვანი შინა ფარული არსით დატვირთული. „იოანეს გამოცხადების“ მიხედვით, ბივრილი იქნება ახალი იერუსალიმის კედლის მერვე საფუძველი (აპოკ. 21.20); ტობი წინასწარმეტყველთან კი ვკითხულობთ [21], რომ იერუსალიმის მოედნები „ბერილონით, ანთრაკით და სუფირული ქვით მოიკირწყლება“.

ფერის მიხედვით სახელწოდებებია, აგრეთვე, პიროპი – ცეცხლისფერი (სურათი 3), როდონიტი – ვარდისფერი, ფლოგოპიტი – ცეცხლის მსგავსი, ლაჟვარდი – ცისფერი. კიანიტი ძველ ბერძნულად ნიშნავს ლურჯს, ლაჟვარდოვანს, მალაქიტი – ბალახისფერს, მწვანეს, ფოთლისფერს, ცირკონი – სპარსულად ოქროსფერია, ზურმუხტი ქართულადაა სიმწვანის სინონიმი, სპოდუმენი ბერძნულად ფერფლისებრ-ნაცრისფერია, ციტრინი – ლიმონისებრ-ყვითელი და ა.შ.

მაგრამ აღმასი ბერძნულად ნიშნავს უძლეველს, არაბულად – უმაგრესს, უძლეველს. ბერილის სახელწოდება სათავეს იღებს ბერილიუმიდან, რაც ბერძნულად ტკბილს ნიშნავს (Be-ის მარილების მოტკბო გემო იგულისხმება). ანუ ამ შემთხვევებში სახელდება თვისებებთან არის დაკავშირებული.

ფორმის მიხედვით სახელწოდებებია: გრანატი, რომელიც მომდინარეობს ლათინურიდან *malum granatum* – მარცვლოვანი ხილი; სკაპოლიტი – ღეროსებრი, სტავროლიტი – ჯვრის ქვა და ა.შ.

შედგენილობასთან დაკავშირებულ სახელწოდებათა მაგალითებია: სოდალიტი – Na-ის შემცველი, კობალტინი – Co-ის შემცველი, ტიტანიტი – Ti-ის შემცველი, ფლუორიტი – F-ის შემცველი და სხვა.

გეოგრაფიული ადგილმდებარეობის მიხედვით შერჩეული ქვების სახელწოდებებია: ანდალუზიტი, ალმანდინი, ამაზონიტი, ვეზუვიანი, ისლანდიური შპატი, მუსკოვიტი, კორდიერიტი, შპესარტინი და სხვა.



სურათი 4. ბუნებრივი კორუნდის
ანუ ლალის კრისტალი.



სურათი 5. ბუნებრივი კორუნდის – საფირონის
კრისტალები (ს. მარინის კოლექციიდან).

ხშირად ამ ძვირფას ქვებს მაგიურ და / ან სამკურნალო თვისებებს მიაწერდნენ. გრანატი ანუ ძოწი ძლევამოსილი ენერგიის, სიცოცხლის სიყვარულისა და ამბიციების სიმბოლო იყო, ამეთვისტო კი – გონიერებისა და სიმშვიდის, მშვიდობიანობის. ბერძნულად amethystos, ხოლო ლათინურად amethystus სიმთვრალის დამმარცხებელს ნიშნავს. ლალი (სურათი 4) ანუ იგივე rubis, ლათინურად rubeus, ნიშნავს წითელს. ის სიმბოლოა სიმამაცისა და ღვთაებრივი სიყვარულის. ინდუსებისათვის ლალი უძვირფასესი ქვაა. ევროპაში საუკუნეების მანძილზე მას ადგილი ეკავა მეფეთა გვირგვინებში და რომის პაპების ბეჭდებში, რადგან სიმბოლო იყო იესოს ჯვარცმისას დაღვრილი სისხლის წვეთისა.

საფირონი (სურათი 5) – ფერდინანდ ჰოფერის თანახმად [6], ეს სახელწოდება მომდინარეობს ებრაულიდან ან ქალდეურიდან და ნიშნავს „გრავირებას“. ეს ტერმინი, ძალიან მცირე ცვლილებებით, თითქმის ყველა ენაში გვხვდება. როგორც ჩანს, ის თავდაპირველად გამოიყენებოდა გრავირებისათვის შესაფერისი ყველა კრისტალური აგებულების ქვის დასამუშავებლად. შუა საუკუნეების რუსეთში ლალი და სხვადასხვა შეფერილობის საფირონები ცნობილი იყო საერთო სახელწოდებით „იაჰონტები“ (ან „იახონტები“ – яхонты). სავარაუდოა, რომ ეს სიტყვა ჩამოყალიბდა სპარსული yakund-ის, არაბული yakut-ისა და სლავური yahont-ის ფუძეზე. იმავდროულად, ლალს „ალისფერ იაჰონტს“ უწოდებდნენ, ხოლო საფირონს ყველაზე ხშირად – лазур-ს ანუ ცისფერს.



სურათი 6. ბუნებრივი კორუნდის
– საფირონის კრისტალები.

საფირონი (სურათი 6) ბერძნულიდან, σάπφειρος – ლურჯი ქვა, უნდა მომდინარეობდეს. შესაძლოა ამ ტერმინს ებრაული საწყისი აქვს: 710 (საპირი) ანდა სპარსული იგივე მნიშვნელობით. საფირონი სხვადასხვა ფერის ძვირფასი ქვაა, კორუნდის ერთ-ერთი სახეობა. მინერალოგიაში საფირონებს უწოდებენ ექსკლუზიურად ცისფერ ან ლურჯ კორუნდებს, საიუველირო ინდუსტრიაში – ნებისმიერ ფერს, გარდა იასამნისფერი-წითლისა, რადგანაც ასეთ ქვებს ლალი ეწოდება.



(ა)



(ბ)

**სურათი 7. (ა) და (ბ): დამუშავებული
საფირონების ნიმუშები.**

საფირონის ლურჯი ფერი (სურათი 7) განპირობებულია მის კრისტალებში ტიტანისა (Ti) და რკინის (Fe) მინარევების არსებობით [7 – 12]. თუმცა აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ რკინის მინარევის რაოდენობის მიხედვით, საფირონი მომწვანო ამ მოყვითალო ელფერსაც იძენს.

ყველაზე მეტი ლეგენდა, ალბათ, მაინც ალმასების (სურათი 8) შესახებ არის ცნობილი. საუკუნეების მანძილზე ბატონობდა აზრი, რომ ინდოეთში ალმასები (მაგალითად, ერთერთი უდიდესი ბუნებრივი ბრილიანტი Koh-i-Noor) 6000 წლის წინათაც კი მოიპოვებოდა. ისტორიულად კი დამტკიცებულია, რომ პირველი ალმასები

და, შესაბამისად, მათი დამუშავების შედეგად მიღებული ბრილიანტები მოპოვებულ იქნა 3000 წლის წინ ინდოეთში. მითოსის თანახმად, ისინი წარმოდგენილია როგორც „ვარსკვლავთა ნაყოფი“ და წმინდა წყაროებიდან მომდინარე. სწორედ ამიტომ ეს ძვირფასი ქვები დღემდე ამშვენებს რელიგიურ საგნებს.



სურათი 8. ბუნებრივი ალმასის კრისტალი.

ალმასის ეტიმოლოგია ასეთია. მიჩნეულია, რომ ევროპაში ეს ტერმინი გვხვდება მე-14 საუკუნის შუა პერიოდიდან diamaunt-ის სახით, ძველი ფრანგულიდან გამომდინარე – diamant. ხოლო თავად ძველ ფრანგულში ეს სახელწოდება მომდინარეობს ლათინურიდან: diamantem, რომელიც გადასხვაფერებულია ბერძნულიდან – adiamantem (სახელწოდება შეცვლილია ბერძნული სიტყვების გავლენით და იწყება თავსართით δια) ანდა კლასიკური ლათინურიდან – adamantem ანუ „მაგარი ლითონი“. ფუძე კი ძველი ბერძნულია: ἀδάμας ანუ „უმარესი მასალა“.

საინტერესოა, რომ ზოგჯერ სახელწოდება ქვის ღირებულებაზეც კი მიუთითებს, მაგალითად, სანსკრიტულად „უპალა“ ანუ „ოპალი“ ძვირფას ქვას ნიშნავს. ძვირფას ქვებს უწოდებდნენ აგრეთვე მზის ქვას, მთვარის ქვას, ვეფხვის თვალს, შევარდენის თვალს, კატის თვალს და ა.შ.

ბუდისტური ტექსტების სიმბოლიკით, ალმასი, როგორც სიმართლე, მარადიულია. ეს მინერალი ტიბეტური ლამაიზმის მისტიკის ნაწილიცაა. ეგვიპტეში, საბერძნეთსა და ძველ რომში ალმასი ითვლებოდა ურღვევად და წარმოადგენდა ე.წ. „ღვთის ცრემლებს“. მას ატარებდნენ როგორც ამულეტს, რომელსაც მიაწერდნენ შხამის საწინააღმდეგო თვისებებს. ხოლო ბერძნულ–რომაული მითოლოგია მას მარადიულ სიყვარულთან აკავშირებს: კუპიდონის ისარს ხომ ალმასის წვერი ამშვენებდა.

ადრე ითვლებოდა და, ალბათ, ნაწილობრივ მაინც დღემდე სწამთ, რომ ქვების სამკურნალო თვისებები შეიძლება იყოს ფუნდამენტურად მნიშვნელოვანი ადამიანების

კეთილდღეობისა და შინაგანი სიმშვიდისათვის. ისინი საშუალებას იძლევიან აღდგეს ფიზიკური და ფსიქიკური ენერგიები, კურნავენ სხვადასხვა სნეულებებს.

ითვლება, რომ კორუნდი დადებითად მოქმედებს ადამიანის ნერვულ სისტემაზე, უხსნის მას დეპრესიას, კურნავს უძილობას, განდევნის კოშმარებს. სხვადასხვა ფერის კორუნდი ხელს უწყობს წნევის შემცირებას, სასარგებლოა მხედველობის, გულისა და სისხლის მიმოქცევის ორგანოების დაავადებების სამკურნალოდ, შეუძლია მოხსნას ოსტეოქონდროზით გამოწვეული ზურგის ტკივილი და დაეხმაროს ადამიანს (ცხადია, რომელსაც ამის სჯერა!) ხერხემლისა და სახსრების მკურნალობაში, დადებითად მოქმედებს თირკმელებზე, ღვიძლზე და საჭმლის მომნელებელ ორგანოებზე.

ყველაზე ხშირად სამკურნალო თვისებებს მიაწერენ კორუნდის გამჭვირვალე სახესხვაობებს: საფირონსა და ლალს. საფირონს და ლალს ჯადოსნური თვისებებსაც კი მიაწერენ. თუმცა არა მგონია, რომ ამას სერიოზულად აღვიქვამდეს რომელიმე ჩვენგანი და ამიტომ წინამდებარე სამეცნიერო მიმოხილვაში აღნიშნულ თემას მეტად აღარ შევეხებით.

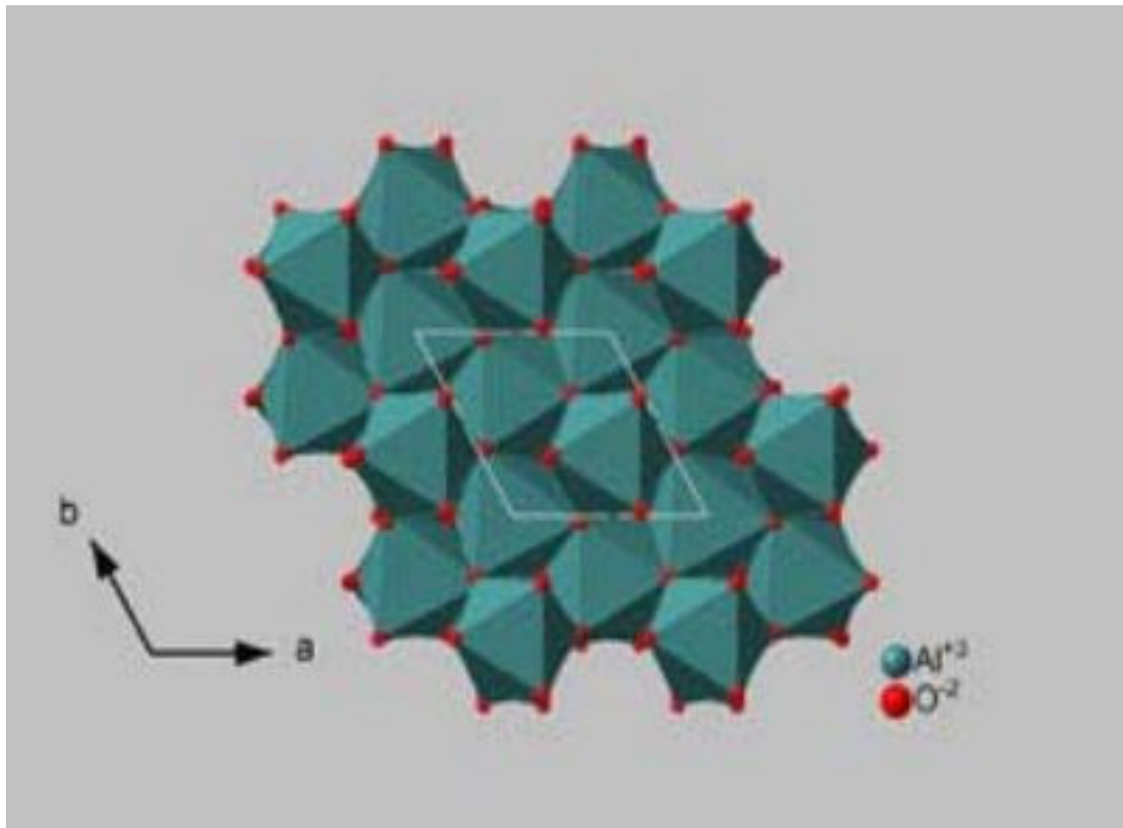
4. მინერალების კრისტალური აგებულება

მრავალი მეცნიერის აზრით, კორუნდის სტრუქტურა ერთ-ერთი ყველაზე სრულყოფილია და იმავდროულად – უმკვრივესი, მდგრადი, და, ალბათ, ამის გამო სუფთა კორუნდისა და ალმასის თვისებები საკმაოდ მსგავსია [13, 16 – 18].

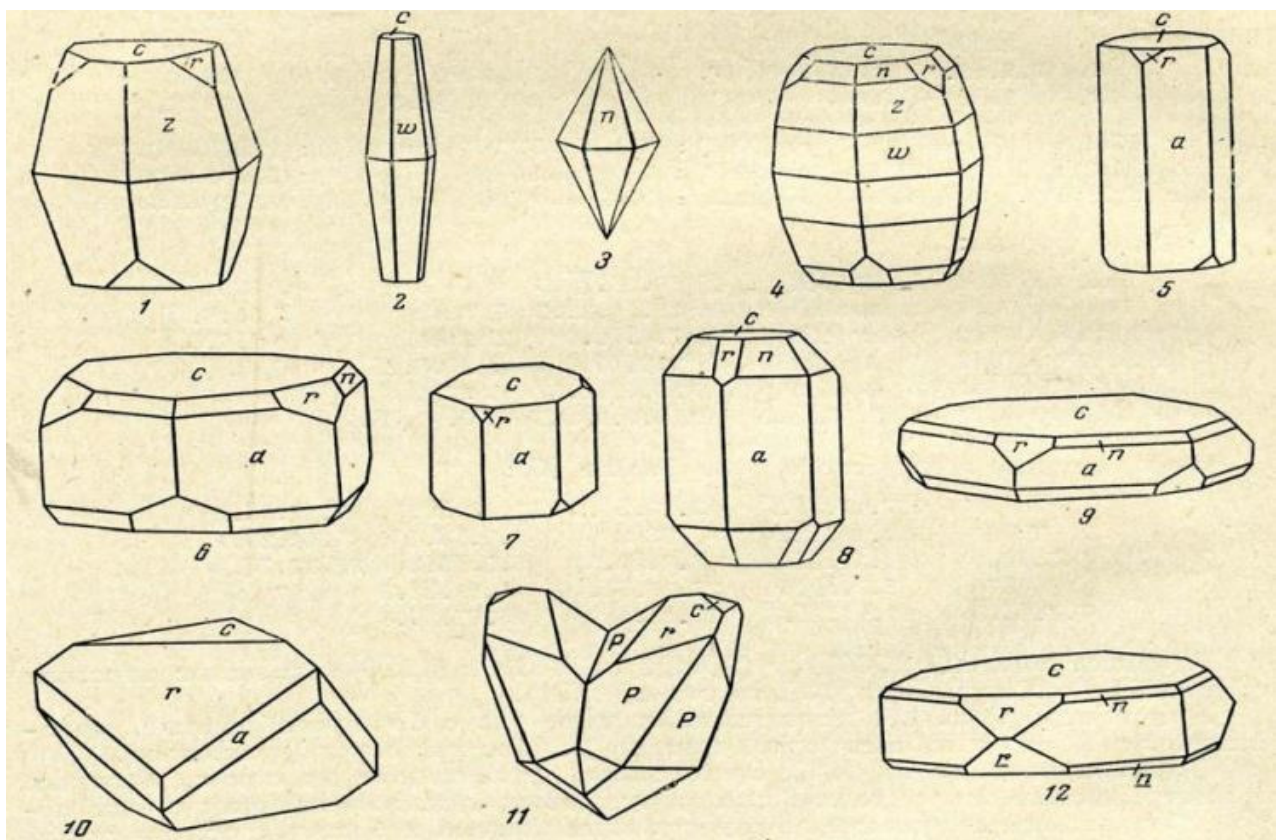
ლალი, როგორც მინერალი, კორუნდის ნაირსახეობაა. ლალს განსაკუთრებული ადგილი უჭირავს ინდურ ცივილიზაციაში. ტერმინი „კორუნდი“ მომდინარეობს სანსკრიტული სიტყვიდან „კურუვინდა“ (kuruvinda). შედგენილობით ეს მინერალი ალუმინის ოქსიდია, მისი ქიმიური ფორმულაა Al_2O_3 , და მიეკუთვნება ტრიგონალურ სინგონიას, რომბოედრულ კრისტალურ სისტემას (სურათი 9). მას დიტრიგონალურ სკალენოედრების 3m სიმეტრიის კლასსაც მიაკუთვნებენ. შესაბამისი სივრცული ჯგუფია D_{3d}^6 , $-R3(-)c$. კორუნდის ჰექსაგონალური ელემენტარული უჯრედის პარამეტრებია: $a = 4.751$ და $c = 12.970$ Å, ფარდობით $a / c = 1 : 1.365$.

აღნიშნული მინერალი შეიცავს 52.91% ალუმინსა და 47.09% ჟანგბადს. კრისტალური მესრის ფუძეს შეადგენს ჟანგბადის იონები ეფექტური რადიუსით 1.32 Å, რომლებიც მჭიდროდაა წყობილი (თუ მათ წარმოვიდგენთ სფეროების სახით) ჰექსაგონალურ მესერში. ისინი ყოველ მესამე ფენაში თანმიმდევრულადაა განლაგებული. შედარებით მცირე ზომის ალუმინის იონები ეფექტური რადიუსით 0.57 Å ოქტაედრულ სიცარიელებში, მჭიდროდ წყობილ ჟანგბადის იონებს შორის, იმყოფება. აღსანიშნავია, რომ ლითონის, ამ შემთხვევაში ალუმინის, იონები იკავებს არა ყველა კრისტალოგრაფიულ სიცარიელეს, არამედ მხოლოდ მათ 2/3 ნაწილს.

ალუმინის იონების მდებარეობა ოქტაედრულ ფენებში იმგვარადაა რეალიზებული, რომ სიცარიელის ორი შევსებული ფენა ერთ ცარიელს ენაცვლება. ამ მონაცვლეობის გამო, მესამე რიგის სიმეტრიის ღერძის გასწვრივ ალუმინისა და ჟანგბადის იონების განლაგებაში ხორციელდება განმეორებადობა, შესაბამისად, ყოველი სამი და ყოველი ორი ფენის მონაცვლეობით, ხოლო მთლიანად სტრუქტურის ჟანგბადისა და ალუმინის ყოველი ექვსი ფენის შემდეგ.



სურათი 9. კორუნდის სქემატური აგებულება [13].



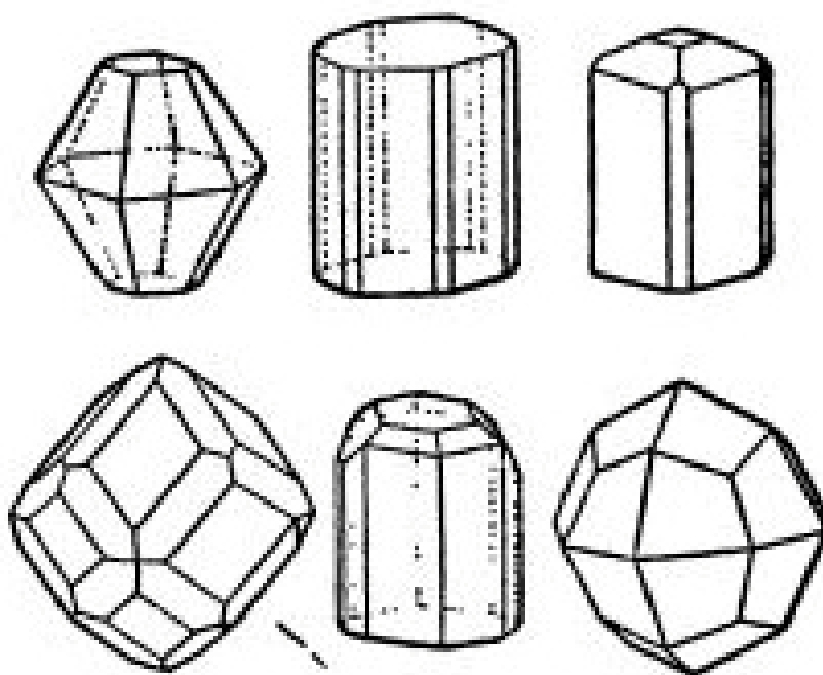
სურათი 10. სხვადასხვა ქვეყანაში მოპოვებული კორუნდის კრისტალების განსხვავებული აგებულება [13].

როგორც აღინიშნა, კორუნდის სტრუქტურა ერთ-ერთი ყველაზე უფრო მეტად კომპაქტურია კრისტალური მინერალების სტრუქტურათა შორის, რაც მას ანიჭებს მდგრადობას და რის გამოც გამოიყურება კორუნდის კრისტალები გარეგნულად ფაქტიურად უნაკლოდ [13, 14].

სხვადასხვა ქვეყანაში მოპოვებულ კორუნდის კრისტალებს განსხვავებული აგებულება აქვთ (სურათი 10). მაგალითად, საფირონის კრისტალებისათვის მეტწილად დამახასიათებელია ჰექსაგონალურ-დიპირამიდული და ე.წ. კასრის ფორმის აგებულება, თუმცა მათთვის რომბოედრულიც არაა გამორიცხული [11 – 13].

ზემოთ ისიც ითქვა, რომ ლალის მოპოვების გეოგრაფია საკმაოდ ფართოა. ის გვხვდება აფრიკაში, აზიაში, ავსტრალიაში და ამერიკის ზოგიერთ შტატშიც, როგორიცაა მონტანა და სამხრეთი კაროლინა. ძირითადი საბადოები ისეთ ქვეყნებშია, როგორიცაა მيانმა (ანუ ბირმა), ტაილანდი (ანუ სიამი), შრი-ლანკა (ანუ ცეილონი), კენია, ტანზანია, და ტაჯიკეთი, ასევე, ავღანეთი და იაპონია.

ლალი ტიპიური ჰიპოგენური მინერალია. გვხვდება მაგმატურ ქანებში, სილიციუმის შემცველ ღარიბ ქანებში (სიენიტის ტიპის, ნეფელინურ სიენიტებში). მსხვილი კრისტალები მოიპოვება პეგმატიტებში, რომლებიც გენეტიკურად კავშირშია აღნიშნულ მთის ქანებთან. შედარებით დიდი, მაგალითად 10 სმ-ის დიამეტრის მეტაკრისტალები დამახასიათებელია მეტამორფული ქანებისათვის – გნეისებისთვის, მოწის ამფიბოლიტებისა და გრანულიტებისათვის. ის ასევე წარმოიქმნება კონტაქტურ-მეტამორფული ცვლილებების მქონე თიხამიწით მდიდარ დანალექ ქანებში.



სურათი 11. ბუნებრივი მინერალების კრისტალური აგებულება: კორუნდი, ბერილი, ვეზუვიანი, გრანატიანი მოწი, ტოპაზი და ლეიციტი [11].

სურათზე 11 მოტანილია ზოგიერთი ამ მინერალისათვის უპირატესად დამახასიათებელი კრისტალური აგებულება (აკად. ა. ე. ფერსმანის მიხედვით) [11].

5. მინერალების თვისებები

განვიხილოთ კორუნდის (სურათი 12) ძირითადი მახასიათებლები. სიხისტეა 9 მოსის შკალით. იგი ოპტიკურად ანიზოტროპულია. მისი სიმკვრივე $3.97 - 4.05 \text{ გ/სმ}^3$ -ის ფარგლებშია. კორუნდის გარდატეხის მაჩვენებელია $1.76 - 1.77$. ლალის კრისტალების წითელი ფერი განპირობებულია მათში ქრომის ატომების მინარევებით, რომელთა შემცველობაც დაახლოებით 2%-ის ფარგლებში ვარირებს.



(ა)



(ბ)

სურათი 12. დამუშავებული (ა) ლალის
და (ბ) ლურჯი საფირონის ნიმუშები.

ფაქტობრივად ყველა ბუნებრივ მინერალში და, მათ შორის, ლალშიც გვხვდება გარკვეული ჩანარტები. მხოლოდ სინთეზური ლალია, ასე ვთქვათ, სრულყოფილი შთაბეჭდილების შემქმნელი. თუმცა, ისიც აღსანიშნავია, რომ რაც უფრო იშვიათი და

მცირეა ნატურალურ ლალში ჩანართები, მით უფრო ღირებული შეიძლება იყოს ესა თუ ის ბუნებრივი მინერალი. ლალი შეფერილ ბრილიანტებთან ერთად – ესაა ისეთი ძვირფასი ქვა, რომელსაც შესაძლებელია უმაღლესი ღირებულება ჰქონდეს.



(ა)



(ბ)

სურათი 13. (ა) ბუნებრივი ალმასები და (ბ) დამუშავებული ალმასები ანუ ბრილიანტები.

მინერალოგიაში საფირონებს უწოდებენ ექსკლუზიურად ცისფერ ან ლურჯ კორუნდებს, საიუველირო ინდუსტრიაში – ნებისმიერ ფერისას, გარდა მოიასამნისფერო წითლისა (რადგანაც ასეთ ქვებს ლალს უწოდებენ). საფირონის ლურჯი ფერი განპირობებულია ტიტანის (Ti) და რკინის (Fe) მინარევებით. ამასთან აღსანიშნავია, რომ რკინის მინარევები ქვას მომწვანო-მოყვითალო ელფერს ანიჭებენ, ვანადიუმის მინარევი – მოიისფროს, ხოლო ქრომი – ვარდისფერს [15, 22].

ლურჯი კორუნდის ანუ საფირონის კრისტალური სიმეტრია ტრიგონალურია. საფირონის მახასიათებლები შემდეგია. სიხისტე მოსის შკალით 9-ს შეადგენს. საფირონის კრისტალი ოპტიკურად ანიზოტროპულია. მის სიმკვრივედ მიღებულია 3.93 გ/სმ^3 (თუმცა, ზოგიერთი ავტორის მონაცემით ის 4.03 გ/სმ^3 -ს ტოლია). გარდატეხის მაჩვენებელი მერყეობს 1.762-დან 1.778-მდე ინტერვალში. კორუნდისათვის დამახასიათებელია მინისებრი, კარგი ბზინვარება; მასში პლეოქროიზმი საკმაოდ ძლიერადაა გამოხატული. ზოგიერთ საფირონს არ ახასიათებს ლუმინესცენცია, ზოგი კი ავლენს ამ თვისებას და გარგრის ფერით ლუმინესცირებს. ლღობის ტემპერატურაა 2040°C . სპექტრის ინფრაწითელ არეში გამჭვირვალობა 6500 ნმ -ის სიგრძის ტალღამდეა. საფირონი დიელექტრიკია. ამ მინერალს ახასიათებს ასტერიზმის ეფექტი, რომელიც სამი ფიზიკური ფენომენის რთული ურთიერთქმედების შედეგია: სინათლის გარდატეხა კრისტალის ზედაპირის სიმრუდეზე, სინათლის დიფრაქცია მიკროჩანართებზე და ამ მიკროჩანართებიდან მისი არეკვლა.

როგორც საყოველთაოდაა ცნობილი, ნახშირბადის რამდენიმე ალოტროპული სახესხვაობა არსებობს, რომელთაგან ერთ-ერთი სწორედ ალმასია (სურათი 13), ეს ბერძნული წარმოშობის სიტყვაა – $\alpha\delta\mu\alpha\varsigma$ ანუ „უმაგრესი მასალა“. აქედანაა, ალბათ, წარმომდგარი ძველი ქართული ტერმინი ადამანტი. დამუშავებულ ალმასს ქართულ ენაზე ბრილიანტს უწოდებენ, განსხვავებით ფრანგულ და ინგლისურენოვანი კულტურებისა, სადაც მას მხოლოდ ერთი სიტყვით აღნიშნავენ: *diamant* (ფრანგულად) ან *diamond* (ინგლისურად). სიტყვა *brilliant*, რომელსაც ქართველები ვხმარობთ, ფრანგულად მბრწყინავს ნიშნავს. ალმასებს კიმბერლიტის საბადოებიდან აქვთ მხოლოდ ერთი – შებრტყელებული ოქტაედრული ფორმა. ამავდროულად გავრცელებულია რომბის დოდეკაედრების მსგავსი კრისტალებიც მომრგვალებული წახნაგებით და ასევე დოდეკაედროიდის სახითაც.

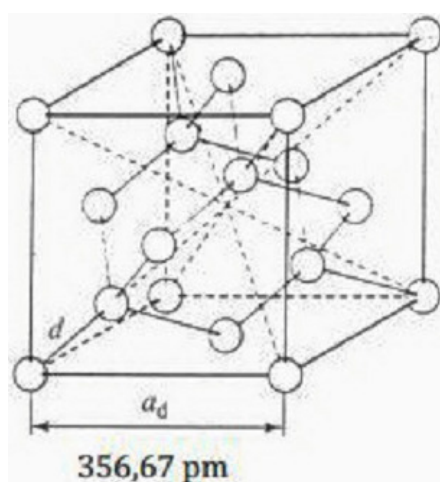


სურათი 14. გრაფიტის კრისტალური მესრის აგებულება.

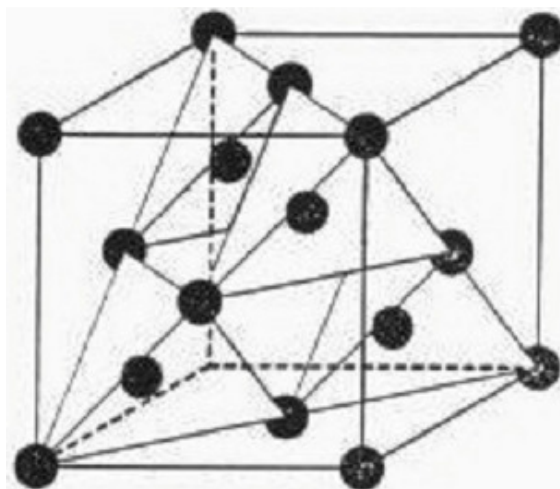
ბრილიანტი, როდესაც ის აღწევს სისუფთავის საკმაოდ მაღალ ხარისხს, განსაკუთრებულ მექანიკურ, ოპტიკურ, თერმულ და ელექტრონულ თვისებებს იძენს. ალმასი, ალბათ, ყველაზე გამორჩეული მინერალია დედამიწაზე, ცისარტყელას ყველა

ფერით მოციმციმე, ბუნებრივ მინერალებში ყველაზე მედეგი – დიდი სიხისტის მქონე სწორედ ალმასია და ამართლებს კიდევ თავის სახელწოდებას – „უძლეველს“. ეს მინერალი უხსნადია რაიმე სითხეში, გარდა გამლღვარი ლითონისა ან ლღობილი ქანებისა. მხოლოდ 800°-ზე უფრო მაღალ ტემპერატურაზე შეიძლება ალმასის დაწვა შენადნობში რომელიმე მარილთან.

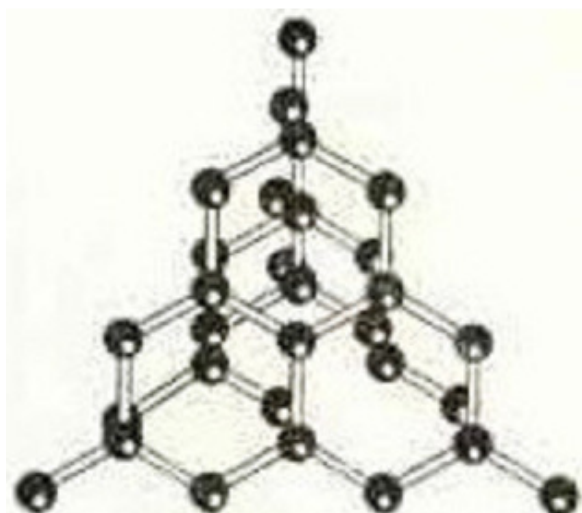
დაბოლოს, ალმასს აქვს განსაკუთრებული თვისება, განაზნის მზის სინათლე ანუ ჰქონდეს ის ეფექტი, რაც წვიმის წვეთებს, ცაში ნათელ, ფერად ცისარტყელას რომ ქმნიან. დახვეწილი, კარგად დაწახნაგებული, ბრილიანტი განსაკუთრებით კაშკაშა ცისარტყელას იძლევა. საყურადღებო და გასაოცარიც ის არის, რომ ბრილიანტი თავისი შედგენლობით მხოლოდ და მხოლოდ უბრალო ნახშირბადია, რომლის ერთ-ერთი სახესხვაობაც გრაფიტია (სურათი 14). ალმასის კრისტალური აგებულების სქემატური ვარიანტები მოტანილია სურათზე 15.



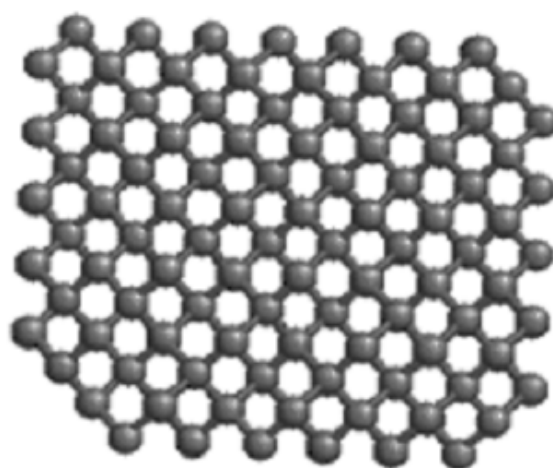
(ა)



(ბ)



(გ)

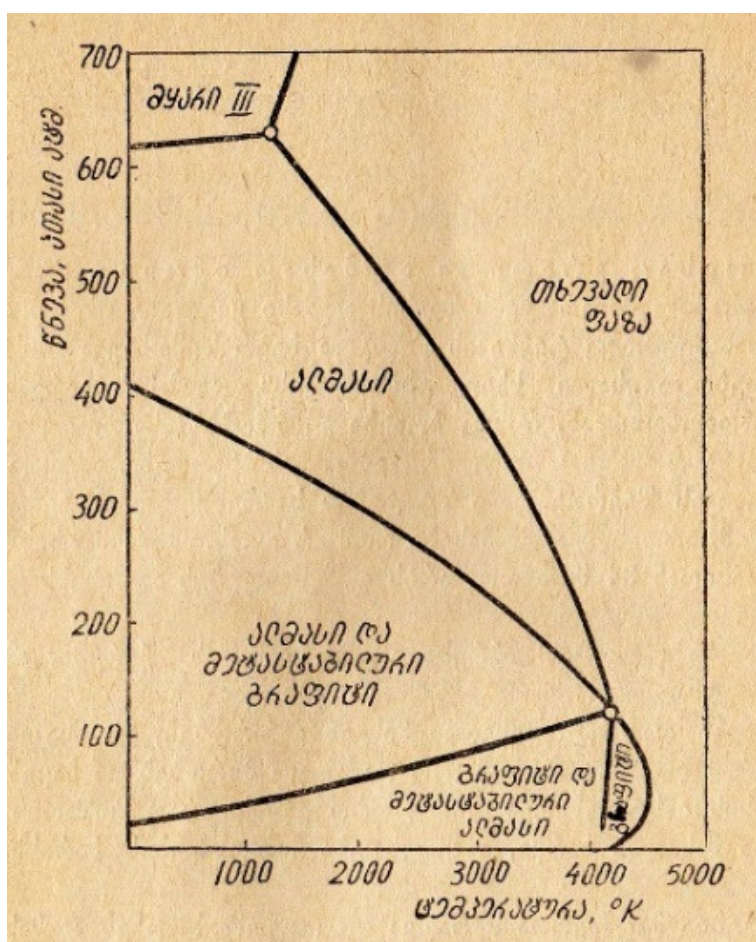


(დ)

სურათი 15. (ა), (ბ), (გ) და (დ): ალმასის კრისტალური მესრის აგებულების ვარიანტები.

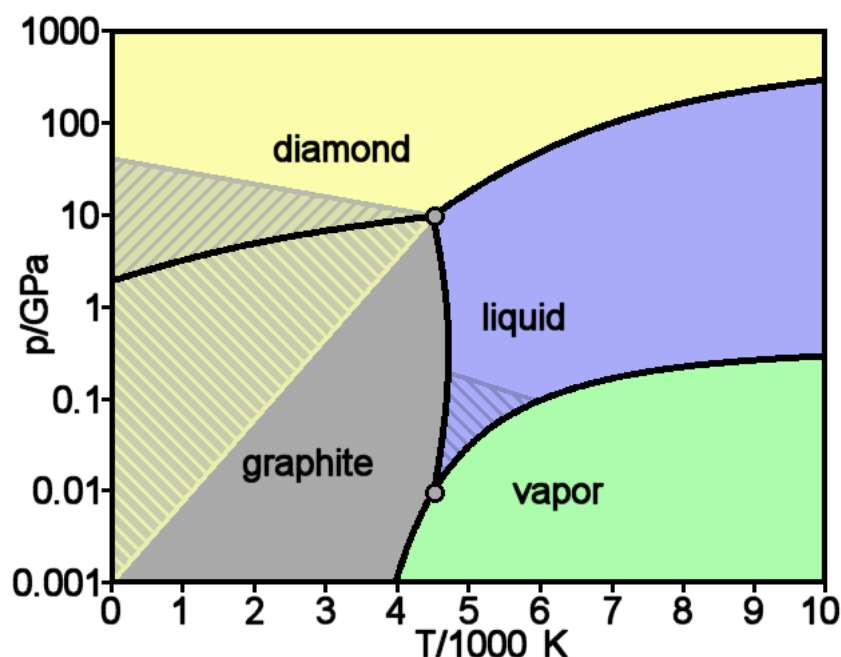
ნახშირბადი სტაბილიზირებულია სხვადასხვა მრავალატომური სტრუქტურის სახით, განსხვავებული კონფიგურაციებით, რომელთაც ალოტროპები ეწოდებათ. მათ შორის შედარებით ყველაზე მეტად ცნობილია: ამორფული ნახშირბადი, გრაფიტი და ალმასი ანუ ბრილიანტი.

ნახშირბადის (C) კუბური პოლიმორფული (ალოტროპული) მოდიფიკაცია, სტაბილურია მაღალი წნევის პირობებში. ატმოსფერულ წნევაზე და ოთახის ტემპერატურაზე (ე.წ. ნორმალურ პირობებში) ის მეტასტაბილურია, მაგრამ განუსაზღვრელი დროით შეუძლია არსებობდეს გრაფიტად გადაქცევის გარეშე, რომელიც ამავე პირობებში ასევე სტაბილურია. მაღალ ტემპერატურაზე ვაკუუმში ან ინერტულ აირში კი ალმასი თანდათან გარდაიქმნება გრაფიტად.



სურათი 16. ნახშირბადის ფაზათა დიაგრამა [3].

გასული საუკუნის სამოც-სამოცდაათიან წლებში ნახშირბადის ფაზათა დიაგრამა გამოიყურებოდა ისე, როგორც ეს **სურათზე 16** არის ნაჩვენები [3]. საინტერესოა აღინიშნოს, რომ 1989 წელს, მხოლოდ თეორიულ მოსაზრებებზე დაყრდნობით, აგებული იქნა ნახშირბადის ე.წ. თეორიული ფაზური დიაგრამა ანუ ფაზების არსებობა ტემპერატურაზე და წნევაზე დამოკიდებულებით (**სურათი 17**). შედარებით უფრო ახალმა შრომებმა კი აჩვენა, რომ ალმასის ლღობის ტემპერატურა (იხილე ზედა მარჯვენა მრუდი) დაახლოებით 4700 კ-ს არ აღემატება [17, 18, 22, 23].



სურათი 17. 1989 წელს თეორიულად აგებული ნახშირბადის ფაზური დიაგრამა, სადაც T ტემპერატურაა, ხოლო p – წნევა. ნაჩვენებია გრაფიტისა და ალმასის მყარი და, აგრეთვე, ნახშირბადის თხევადი და გაზური ფაზები [23 – 26].

სუფთა ჟანგბადის ნაკადში ალმასი იწვის სუსტი ცისფერი ალით 720 – 800°C-ზე, და საბოლოოდ მთლიანად გარდაიქმნება ნახშირორჟანგის გაზად. 2000°C-მდე გახურებისას ჰაერის გარეშე ალმასი 15 – 30 წთ-ში გადადის გრაფიტში.

აღმოაჩენილია ნახშირბადის რამდენიმე სხვა ალოტროპი, როგორიცაა ალონდალეიტი, მინა-ნახშირბადი, რომელიც უკვე 40 წელზე მეტია რაც გამოიყენება. სინთეზირებულია ფულერენები, კერძოდ, Buckminsterfullerene-ის ტიპისა ზოგადი ფორმულით C_{60} , რომლებიც თავის მხრივ გამოიყენება კვლევებში. ნახშირბადის ალოტროპების კლასი, აგრეთვე, მოიცავს ნანომილაკებსა და ნანობოჭკოებს. ცნობილია ნახშირბადის ნანოქაფი და ხაზოვანი აცეტილენური ნახშირბადი (კარბინი). როგორც დამტკიცდა, გრაფენი არის ნახშირბადის ორგანოზომილებიანი ფურცლოვანი სიბრტყე, რომლის ატომებიც განლაგებულია ჰექსაგონალური მესრის კვანძებში [27 – 30].

ცნობილია, რომ კიმბერილიტების ან ლამპროიტების მიერ ზედაპირზე გამოტანილი ბუნებრივი ალმასები კრისტალიზდება დედამიწის მანტიაში 200 კმ სიღრმეზე 4 გიგაპა-ზე უფრო მაღალი წნევის ქვეშ 1000 – 1300°C ტემპერატურაზე.

აღინიშნა, რომ ალმასის კრისტალური სისტემა კუბურია, სივრცული ჯგუფია $Fd\bar{3}m$. ალმასის სტრუქტურა შეიძლება წარმოდგენილი იყოს, როგორც წახნაგცენტრირებული ორი კუბური მესერი, რომლებიც მთავარი დიაგონალის გასწვრივ ერთმანეთის მიმართ მისი სიგრძის მეოთხედით არიან დაძრულნი ანუ გადაადგილებულნი. ალმასის კრისტალები საკუთარ სტრუქტურაში ყოველთვის შეიცავს სხვადასხვა დეფექტებს (წერტილოვანს, ხაზოვანს, გარკვეული მცირე ჩანართების სახით). ალმასი ან შესაბამისად მისი დამუშავების შედეგად მიღებული ბრილიანტი შეიძლება იყოს უფერული, სრულიად გამჭვირვალე ანდა – ფერადი, მაგალითად: ყვითელი, ყავისფერი, წითელი, ლურჯი, მწვანე, შავი, ნაცრისფერი

სხვადასხვა ელფერით და ა.შ. რენტგენის, კათოდური ანდა ულტრაიისფერი სხივების მოქმედებით ბრილიანტების უმეტესობა იწყებს ლუმინესცირებას ლურჯ, მწვანე, ვარდისფერ და სხვა ფერებში. ალმასები ხასიათდება სინათლის განსაკუთრებულად ძლიერი გარდატეხით. მათი გარდატეხის მაჩვენებელი ვარირებს 2.417-დან 2.421-მდე და მას ძლიერი დისპერსია (0.0574) ახასიათებს. აღსანიშნავია, რომ პლეოქროიზმი არაა მათში არ ვლინდება. ალმასი დიელექტრიკია და მას თბოგამტარობის ყველაზე მაღალი მაჩვენებელი აქვს ცნობილ დიელექტრიკულ მყარ სხეულებს შორის.

საუკეთესო გამჭვირვალობა, გარდატეხის მაღალი მაჩვენებელი და ამ მაჩვენებლის საკმაოდ დისპერსია (ანუ „ფერთა თამაში“) ალმასს ხდის ერთ-ერთ ყველაზე ძვირფას ქვად, ზურმუხტთან და ლალთან ერთად, რომლებიც მას ერთგვარ მეტოქეობას უწევენ. ალმასის მთავარ განმასხვავებელ თვისებათა შორის ხაზგასასმელია ცნობილ მინერალებს შორის სიმაგრის / მედეგობის ყველაზე მაღალი ინდექსი.

6. ხელოვნური კრისტალების მიღების მეთოდები და მათი თავისებურებანი, კორუნდები

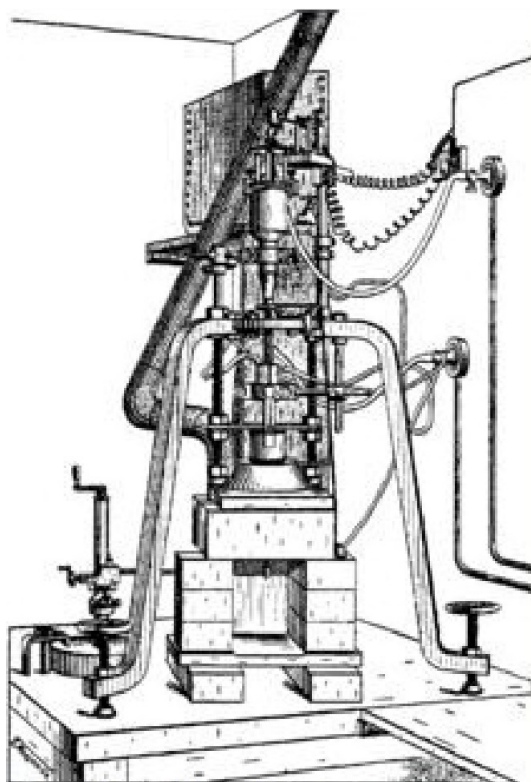
პირველი ექსპერიმენტები ხელოვნური ლალის მისაღებად ჩაატარა გოდენმა 1837 წელს. ცნობილია, რომ იგი მაღალ ტემპერატურაზე ალღობდა ალუმინის ოქსიდს ქრომის, როგორც პიგმენტის, მცირე რაოდენობის დამატებით. 1847 წელს ებელმენმა მიიღო თეთრი საფირონი ალუმინის ოქსიდის შეღებვით ბორის მჟავასთან. 1876 წლიდან მოყოლებული 1891 წლამდე, ფრანგი ედმონ ფრემი, თავის ნაშვილებ ვაჟთან და, იმავდროულად, თანაშემწესთან ოგიუსტ ვერნეილთან ერთად ახორციელებდა ლალის სინთეზს გამლღვალ მარილებიდან. ოგიუსტ ვერნეილმა 1892 წელს განახორციელა სინთეზი, წარადგინა საფრანგეთის აკადემიაში ბეჭდიანი ქაღალდები, მაგრამ მხოლოდ 1902 წელს გაასაჯაროვა თავისი მიღწევა. სწორედ ვერნეილმა მიიღო პირველად სინთეზური ლალი ალუმინის ოქსიდის ფხვნილიდან წითელი საღებავის – ქრომის ოქსიდის დამატებით და ორიგინალური აპარატურის გამოყენებით. **სურათზე 18** მოტანილია ვერნეილის აპარატის სქემა ხელოვნური ლალის სინთეზისათვის [13, 16].

აღწეროთ ვერნეილის მეთოდი. კორუნდის კრისტალების მიღება ტიგელში, რა თქმა უნდა, ძნელია, რადგანაც მას საკმაოდ მაღალი ლღობის ტემპერატურა აქვს: 2030°C. ვერნეილმა მიაგნო ისეთ მეთოდს, რომელიც კრისტალების ზრდის საშუალებას მისცემდა. კრისტალი იზრდება ნალღობიდან, სპეციალური ტიგელის გარეშე, რადგან ლალის კრისტალები სტალაგმიტების მსგავსად წარმოიქმნება. პროცესი შემდეგნაირად შეიძლება წარმოვიდგინოთ. ალუმინის ოქსიდის ფხვნილის წვრილი ნაკადი უწყვეტად მიეწოდება (თითქოს „იღვრება“) აირთა ნარევის არეში, სადაც ტემპერატურა 2000°C-ზე მეტია და ფხვნილი მომენტალურად ლღვება. ნალღობის უმცირესი წვეთები ეცემა საყრდენზე, რომელზედაც საწყისი ჩანასახოვანი ანუ ე.წ. საფალიე კრისტალი უკვე არის დაფიქსირებული და იქვე კრისტალიზდება.

ამ მეთოდს აქვს მთელი რიგი უპირატესობებისა, რომელთა შორის აღსანიშნავია: კონტეინერის არარსებობა, რის შედეგადაც მოხსნილია ფიზიკურ-ქიმიური ურთიერთქმედების პრობლემები კონტეინერის მასალასთან, კრისტალიზაციის პროცესის განხორციელების შესაძლებლობა ჰაერის არეში 2000°C-ის რაიონში, და კრისტალიზაციის ატმოსფეროს რედოქსული პოტენციალი კონტროლდება ცეცხლის

ალის ჟანგბადისა და წყალბადის შემცველობის ფარდობის შეცვლით, ასევე – ტექნიკური სიმარტივე და კრისტალების ზრდის მონიტორინგის ხელმისაწვდომობა.

თუმცა, ვერნილის მეთოდს აქვს გარკვეული ნაკლოვანებებიც: ოპტიმალური თანაფარდობის შერჩევის სირთულე საფაღიე კრისტალის ჩაწევის სიჩქარეს, კაზმის მიწოდებასა და მუშა გაზების მოხმარებას შორის. აგრეთვე სირთულეს წარმოადგენს, ის გარემოება, რომ შესაძლოა ნაღვლობაში მინარევებმა შეაღწიოს მუშა გაზებიდან და ღუმელის კერამიკიდან; კრისტალიზაციის ზონაში კი ტემპერატურის მაღალი გრადიენტები ვითარდება, რაც ხელს უწყობს კრისტალებში მნიშვნელოვანი შიდა დაძაბულობის წარმოქმნას.



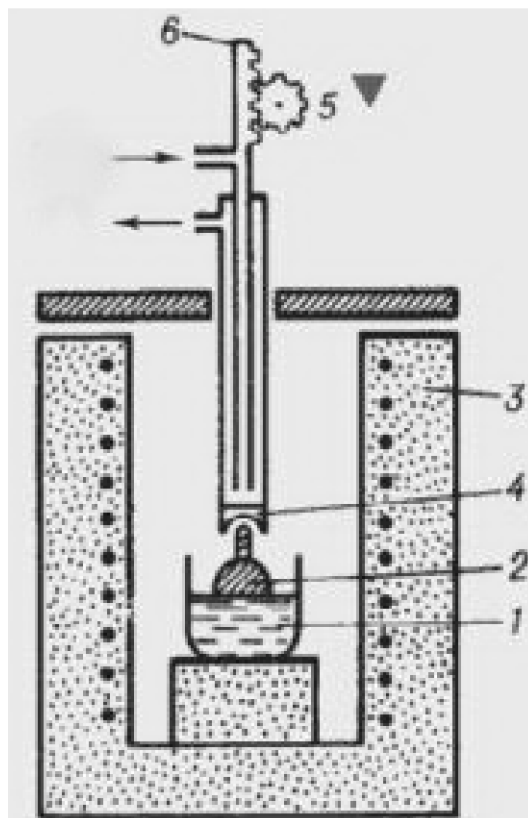
სურათი 18. ხელოვნური ლალის სინთეზის ვერნილის აპარატის სქემა.

რაც შეეხება ვერნილის ღუმელს, იგი შედგება ვერტიკალური ჟანგბად-წყალბადის სანთურის, ფხვნილის დოზატორისა და კერამიკული ძირისაგან. მცირე ცვლილებებით, ეს ღუმელი შეიძლება გამოყენებულ იქნას კორუნდის, შპინელის და რუთილის კრისტალების სინთეზისთვისაც. კორუნდების სინთეზის დროს დოზატორი ივსება მაღალი სისუფთავის ალუმინის ოქსიდის ფხვნილით. მინარევები შემდეგია: ქრომის ოქსიდი – ლალის მისაღებად, რკინისა და ტიტანის – ლურჯი საფირონის, ნიკელის ოქსიდი – ყვითელი საფირონისათვის. ნარინჯისფერი საფირონის მისაღებად იყენებენ ნიკელს, ქრომსა და რკინას, მანგანუმს – ვარდისფერი საფირონისათვის. სპილენძი მოლურჯო-მომწვანო საფირონის მისაღებად არის გამოყენებული, კობალტი კი – მუქი ლურჯი საფირონისათვის. ვანადიუმისა და ქრომის ოქსიდები გამოიყენება ფერის ცვლილების ეფექტისათვის, კერძოდ, ალექსანდრიტის საიმიტაციოდ (მოვარდისფრო-იასამნისფერი მოლურჯო-მოწითალო ელფერით).

პროცესის მიმდინარეობა შემდეგია. ვიბრატორი ან პატარა მოძრავი ჩაქუჩი ეხება დოზატორს და იწვევს კონტროლირებადი სიჩქარით ალუმინის ოქსიდის ფხვნილის ვარდნას ჟანგბადის ნაკადში. როდესაც ფხვნილი ეცემა ჟანგბად-წყალბადის 2200°C -იანი ცეცხლის ალში, ის ღვებება და წვეთავს მზრუნავ კერამიკულ სადგარზე, რომელიც მოთავსებულია მრგვალი ფორმის ცეცხლგამძლე აგურის კამერაში [13]. გამლღვარი ალუმინის ფხვნილი იწყებს გაცივებას და, შესაბამისად, გამაგრებას. მისი მიწოდების სიჩქარეს ზრდიან მანამდე, სანამ არ დაიწყება 15 – 25 მმ დიამეტრის კორუნდის ე.წ. „ბულის“ წარმოქმნა. ტერმინი *boule* ფრანგულიდან მოდის, რაც ბურთის ნიშნავს. ამ, სფერული ფორმის, კორუნდის ნიმუშის სიდიდის ზრდასთან ერთად, მას ნელ-ნელა ჩაწევენ იმგვარად, რომ ლალის ზედა ნაწილი ცეცხლის ყველაზე ცხელ უბანში ხვდებოდეს. ჩვეულებრივ, „ბული“ 40 – 48 მმ სიგრძისაა და მისი მასა 4 სთ-ის განმავლობაში 200-დან დაახლოებით 500 კარატამდე იზრდება.

„ბულის“ სწრაფი ზრდა და შემდგომი გაცივება მასში შინაგან დამაბულობას აჩენს, რაც, თავის მხრივ, ბზარებს წარმოშობს მისი გახერხვისას გრძივი მიმართულების პერპენდიკულარულად. ღუმელიდან ამოღების შემდეგ „ბული“, თუ ჯერ კიდევ არაა გაბზარული, ორ გრძივ ნაწილად დაიყოფა, რომ ჭრილის მეშვეობით მოიხსნას კრისტალის შიგა დამაბულობების ძირითადი ნაწილი.

თავისი პირველი ექსპერიმენტებისას ვერნეილმა 2 სთ-ის განმავლობაში 2.5 – 3.0 გ მასის ანუ 12 – 15 კარატის კრისტალების მიიღება შეძლო.

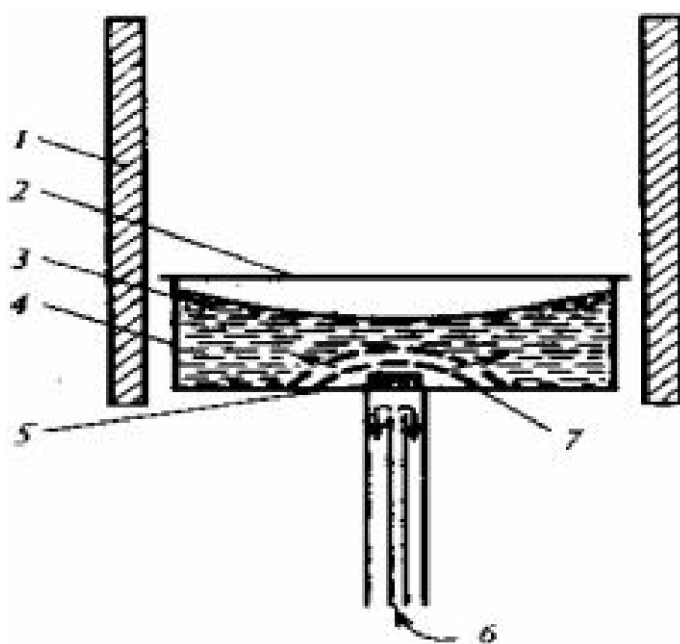


სურათი 19. ჩოხრალსკის მეთოდით კორუნდის მონოკრისტალების მისაღები აპარატის სქემა: 1 – ჭურჭელი ნალღობით, 2 – კრისტალი, 3 – ღუმელი, 4 – მაცივარი და 5 – ამწევი მექანიზმი [13].

ჩოხრალსკის მეთოდი ლალის კრისტალების ზრდის სამრეწველო მეთოდია და განსხვავდება იმით, რომ დნობის ტემპერატურა მუდმივია, ხოლო კრისტალი მისი თანდათანობითი ზრდისას გამოცალკევდება ნალღობიდან. **სურათზე 19** მოტანილია ჩოხრალსკის მეთოდით კორუნდის მონოკრისტალების მისაღები აპარატის სქემა.

ლეიკოსაფირონის დიდი (10 კგ-მდე მასის) კრისტალების გაზრდა შესაძლებელია კიროპულოსის მეთოდის გაუმჯობესებული ვარიანტით. ამგვარი კრისტალიზაციის დროს ნალღობის გამოყენება ანუ ათვისება 100%-ის ოდენობით ხდება. კაზმი შედგება ვერნილის ლეიკოსაფირონის კრისტალების წვრილი ნატეხებისაგან. კრისტალების ზრდის სიჩქარე კი 250 გ/სთ-ია. კრისტალებს ახასიათებს სრულყოფილების მაღალი ხარისხი, მათში არ შეიმჩნევა არც ბლოკების ჩამოყალიბება, არც შრეები და არც ზრდის ზონები. ასეთ კრისტალებს არაა, ჩოხრალსკის მეთოდით მიღებული კრისტალებისათვის ხშირად დამახასიათებელი, ოპტიკური არაერთგვაროვნობები ცენტრალური ღერძის გასწვრივ.

ბაღდასაროვის მეთოდი მაღალი ხარისხის კორუნდის დიდი კრისტალების მიღების ერთ-ერთი საუკეთესო მეთოდია, რომელიც ჰორიზონტალური ზონური დნობის მეთოდის ერთ-ერთ მოდიფიკაციას წარმოადგენს.



სურათი 20. სტოკბერგერის მეთოდით მაღალი ხარისხის

მონოკრისტალური კორუნდის მისაღები დანადგარის სქემა.

- 1 – გამათბობელი, 2 – ლითონის საფარი, 3 – დნობა, 4 – ტიგელი,
5 – კრისტალის ჩანასახი, 6 – გაზის შემყვანი, 7 – კრისტალის
ზრდის არე (ისარი აჩვენებს ზრდის მიმართულებას) [13, 16].

სტოკბერგერის მეთოდით შესაძლებელია ძალიან მაღალი ხარისხის მონოკრისტალური კორუნდის (დისლოკაციების სიმკვრივე დაახლოებით 10^2 სმ²-ის, ხოლო ნარჩენი დამაბულობა 0.3 – 0.5 კგმ/სმ²-ის რიგისა) მიიღება. მოლიბდენის ცილინდრული კონტეინერი (**სურათი 20**), რომლის ძირზეც დამაგრებულია კრისტალის ჩანასახი (და რომელშიც მოთავსებულია ალუმინის ოქსიდი), მუდმივი სიჩქარით გადაადგილდება ქვემოთ. კრისტალის ზრდა ხდება ამ ჩანასახოვანი კრისტალის –

ნალღობის ზონის გავლის შემდეგ ანუ, ფაქტობრივად, კორუნდის ლღობის ტემპერატურის იზოთერმის გავლის შემდეგ. ასე გაზრდილი კრისტალების სიგრძე 220 მმ მდეა, ხოლო დიამეტრი – 50 მმ-მდე [13].

გაზური ფაზიდან კრისტალიზაციის მეთოდი შედარებით ნაკლებადაა გამოყენებული. ეს პროცესი ჩვეულებრივ ღია სისტემაში ხორციელდება და მოიცავს კრისტალიზაციის ზონაში წყალბადისა და ნახშირორჟანგის ნაკადში ალუმინისა და ქრომის ქლორიდებისაგან შემდგარი გაზის ნარევის მიწოდებას. ამ უკანასკნელის ნაცვლად შეიძლება გამოყენებულ იქნას CO და Ar. კრისტალიზაცია ხდება 1550 – 1750°C ტემპერატურის ფარგლებში და გამოისახება შემდეგი რეაქციით: $2\text{AlCl}_3 (\text{გაზი}) + 3\text{H}_2 + 3\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{კრისტალი}) + 3\text{CO} + 6\text{HCl} (\text{გაზი})$.

სინთეზური ლალის კრისტალიზაცია ხსნარ-ნალღობებიდანაც არის შესაძლებელი. პირველად წითელი კორუნდის – ლალის მოზრდილი ზომის კრისტალები, დაახლოებით 100 კარატამდე მასით, მიღებული იქნა ფლუსის მეთოდით 1956 წელს ლითიუმის მოლიბდატის ხსნარ-ნალღობიდან. ფლუსის მეთოდით წითელი კორუნდების სინთეზური მიღება ხდება, აგრეთვე, ტყვიის ოქსიდებისა და ფტორიდების ან ამ ნაერთებისა და ბორის ოქსიდის, როგორც გამხსნელების, ნარევის გამოყენებით. კორუნდის ხსნადობამ აღნიშნული ნაერთების ნალღობში 1300 – 1400°C ტემპერატურაზე შეიძლება 30 – 40%-ს მიაღწიოს. კრისტალიზაცია ხორციელდება პლატინის მოგრძო ცილინდრულ ჭურჭელში. თუ გამხსნელად გამოიყენება ტყვიის ფტორიდი. კორუნდის კრისტალები 1200 – 1400°C ტემპერატურის დიაპაზონში იზრდება.

პროცესი მიმდინარეობს თანდათანობით, 1.5°/სთ სიჩქარით გაცივებისას, წარმოიქმნება 10 – 15 მმ-მდე ექვსკუთხა ფირფიტები. ასეთი კრისტალები შეიძლება იყოს სტრუქტურულად ძალიან სრულყოფილი და პრაქტიკულად არ შეიცავდეს ჩანართებს. თუმცა, იმავდროულად ეს კრისტალები ავლენენ ფერის არათანაბარ განაწილებას. ცენტრალურ ნაწილს, რომელიც პინაკოიდის ფორმის უბანია, უფრო ინტენსიური ფერი აქვს, ხოლო კრისტალის პერიფერიული უბნები, წარმოდგენილი უფრო სწრაფად მზარდი რომბოედრული სახის პირამიდალური სიმეტრიით, ნაკლებად ინტენსიურად არის შეფერილი და მათში მცირე ორფაზიანი ჩანართებიცაა.

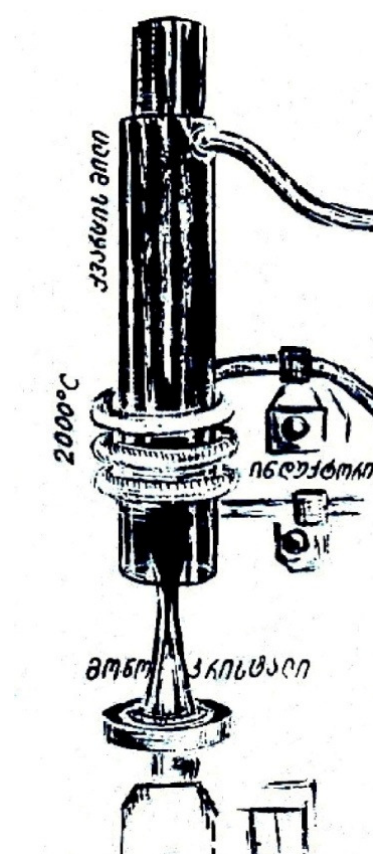
ფლუსის მეთოდით მიღებულ ყველაზე სრულყოფილ ლალის კრისტალებს ჰქონდათ ექვსკუთხა ფირფიტების ფორმა, რომელთა დიამეტრი 3 სმ-ს აღწევდა და რომელთაც 1 სმ სისქე ჰქონდათ. მათი მიღება განხორციელდა პლატინის ჭურჭელში ალუმინის ოქსიდის ხსნარებიდან $\text{PdO-PdF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ -ის ლღობის პირობებში, ქრომის ოქსიდის მცირე დანამატებით. კრისტალიზაცია ხდებოდა 1260°C-ზე გაგრილების სიჩქარით 1°/სთ [13].

სინთეზური საფირონების მიღებისას გასათვალისწინებელია, რომ მათი შემადგენელი კომპონენტებია ალუმინის ოქსიდი, როგორც ძირითადი მასალა, და მინარევის სახით რკინა, ტიტანი, ქრომი, ვანადიუმი ან მაგნიუმი, იმის შესაბამისად, თუ როგორი შეფერილობის კრისტალებია სასურველი. ხაზგასასმელია, რომ სინთეზის ტემპერატურა ძალიან მაღალი უნდა იყოს. ბუნებრივი კრისტალებისაგან ერთადერთი შესაძენი დიფერენცია იქნება ის, რომ ხელოვნურ რეალიზაციაში არ იქნება ჩანართები, რაც გამოარჩევს ბუნებრივ მინერალებს სინთეზურად მიღებული საფირონებისაგან.

გამჭვირვალე, უფერო, საფირონები საიუველირო ქვებია. ამჟამად კორუნდი ტექნიკური და საიუველირო მიზნებისათვის სამრეწველო მასშტაბით მიიღება,

ძირითადად, ვერნილის მეთოდით (კაზმიდან წყალბად-ჟანგბადის ალის პირობებში), ფლუსიდან – ბრიჯმენისა და კიროპულოსის მეთოდებით და, აგრეთვე, ჰიდროთერმული მეთოდით. ღარიბი მადნების გამდიდრების სქემები მოიცავს გრავიტაციულ მეთოდებს, მაგნიტურ სეპარაციასა და ფლოტაციას ცხიმოვანი მჟავების კოლექტორებით ტუტე გარემოში. ამ შეთხვევაში ქაფწარმომქმნელი აგენტებია სპირტები და ფიჭვის ზეთი.

საკმაოდ პრაქტიკულად ითვლება დიდი სიმძლავრის დანადგარის (სურათი 21) ლითონის კამერაში მიღებული პლაზმის გამოყენება [3]. მილის კედლის გასწვრივ მიეწოდება არგონის ჭავლი, რომელიც წარიტაცებს კორუნდის ფხვნილს ისე, რომ არ მოხდეს მისი გაფანტვა. გაზის ჭავლი თითქოს კუმშავს ფხვნილის ნაკადს და უნარჩუნებს მას გარკვეულ მიმართულებას. სისტემაში სიჩქარეები ისეა განაწილებული, რომ განმუხტვის ზონაში ფხვნილის ნაწილაკები მხოლოდ გარედან შემოიღვება, მთლიანად გაღლება კი ხდება თავად კრისტალზე, რომლის ზრდის სიჩქარეც შეადგენს 10 – 15 მმ/სთ. პროცესის კონტროლისათვის გრძელფოკუსიანი ლინზი მეშვეობით კრისტალის გამოსახულებაც პროეცირდება სპეციალურ ეკრანზე, რაც საშუალებას გვაძლევს დისტანციურად ვარეგულიროთ რეჟიმი [3].



სურათი 21. პლაზმის ჭავლში
საფირონისა და სხვა კორუნდების
მისაღები დანადგარი.

წვის სითბური მახასიათებლების გაუმჯობესების მიზნით, არგონს მცირე რაოდენობით ჰაერსაც ურევენ. ასეთი გზით იღებენ არა მხოლოდ საფირონებს, არამედ –

სხვა კრისტალებსაც. შევნიშნეთ, რომ ტექნიკური დანიშნულების კორუნდი ბოქსიტების თერმული დამუშავებითაც მიიღება.

რაც შეეხება სინთეზურ ალმასებს ანუ ბრილიანტებს, უნდა აღინიშნოს, რომ ალმასების სამრეწველო საბადოები, როგორც წესი, კიმბერლიტური და ლამპროიტული საბადოებია, ხოლო სინთეზური ალმასების – ბრილიანტები დოპირება შეიძლება ხელოვნურად ბორით, ფოსფორით ან აზოტით, კერძოდ, მათი ელექტრონული თვისებების შესაცვლელად. უკანასკნელ ხანებში ადამიანმა თითქოს „აჯობა ბუნებას“ და ღუმელებში მიიღო ისეთი ნივთიერება, როგორიცაა ბორის კარბიდი B_4C , რომელიც ზოგ შემთხვევაში ბრილიანტზეც კი უფრო მეტი სიმტკიცითა და მეტი მედეგობითაც გამოირჩევა, თუმცა, იმავდროულად საკმაოდ მყიფეცაა.

საარქივო ცნობების თანახმად, 1694 წელს იტალიელმა მეცნიერებმა ჯ. ავერანიმ და კ.-ა. ტარჯონიმ ორი მცირე ალმასის შეღებობის მცდელობისას აღმოაჩინეს, რომ ძლიერი გახურებისას ალმასი იწვის ისე, როგორც ნახშირი. სმაიტსონ ტენანის მიერ 1797 წელს გაკეთებულმა აღმოჩენამ, რომ ალმასი ანუ ბრილიანტი ნახშირის განსხვავებული ფორმაა, გზა გაუხსნა ხელოვნური ალმასების სინთეზის შესალებლობის ძიებას. რამდენიმე წლის შემდეგ ლავუაზიემ დაადგინა, რომ ალმასის დაწვისას წარმოიქმნება ნახშირბადის დიოქსიდი. 1800-იანი წლების დასაწყისში ჰემფრი დევიმ და მაიკლ ფარადეიმ საბოლოოდ დაამტკიცეს, რომ ალმასი წარმოადგენს ნახშირისა და გრაფიტის ქიმიურ სახესხვაობას. სულ მალე, ათიოდე წლის შემდეგ, 1823 წელს ხარკოვის უნივერსიტეტის დამაარსებელმა ვასილ კარაზინმა მაღალ ტემპერატურებზე მერქნის მშრალად გამოხდისას მიიღო უცნობი მყარი კრისტალები, რომლებიც ჭრიდნენ მინას. 1893 წელს პროფესორმა ხრუმჰოვმა ნახშირბადით გაჯერებული გამდნარი ვერცხლის მასის სწრაფად გაცივებისას ასევე მიიღო კრისტალები, რომლებიც კვალს ამჩნევდნენ მინასა და კორუნდს [11 – 15].

1879 წელს, ზოგიერთი წყაროს თანახმად კი 1880 წელს, შოტლანდიელმა ქიმიკოსმა ჯეიმზ ჰენიმ აღმოაჩინა, რომ ტუტე ლითონების ორგანულ ნივთიერებებთან ურთიერთქმედებით გამოიყოფა ნახშირბადი გრაფიტის ფანტელების სახით და ივარაუდა, რომ მსგავსი რეაქციების ჩატარებისას მაღალი წნევის პირობებში ნახშირბადი შეიძლება დაკრისტალბულიყო ალმასის სახით. მთელი რიგი ექსპერიმენტების შემდეგ, სადაც პარაფინის, აბუსალათინის ზეთისა და ლითიუმის ნარევის დიდი ხნის განმავლობაში აყოვნებდა დალუქულ, წითელ ვარვარებამდე გახურებულ ფოლადის მილში, მან შეძლო მიეღო რამდენიმე კრისტალი და დაადასტურა, რომ ისინი ალმასებია. მეცნიერულ სფეროებში მისი აღმოჩენა არ იქნა აღიარებული იმ ვარაუდით, რომ შეუძლებელია ალმასი წარმოქმნილიყო მსგავსი დაბალი წნევისა და ტემპერატურის პირობებში. თანაც განმეორებითი ექსპერიმენტებისას ჰენიმ ვეღარ მიიღო სინთეზური ალმასი.

ჰენის კვლევების ხელახალი ჩატარებისას 1943 წელს რენტგენულ-ფაზური ანალიზით დამტკიცდა, რომ გამოყოფილი კრისტალები ნამდვილად ალმასებია, თუმცა პროფესორმა კ. ლონსდეილმა, რომელიც ატარებდა ამ ანალიზს, კვლავ განაცხადა, რომ ჰენის ექსპერიმენტები წარმოადგენდნენ მისტიფიკაციას [13].

1953 წელს სტოკჰოლმში, ელექტროენერგიის კომპანიის ASEA პროექტის QUINTUS განხორციელებისას ბალთაზარ ფონ პლატენისა და ანდერს კემპის მიერ შემუშავებული ტექნიკა გასაიდუმლოვდა.

მომდევნო, 1954 წელს ტრეისი ჰოლმა (ფირმა General Electric) გაიმეორა ეს ექსპერიმენტები და გამოაქვეყნა შედეგები ჟურნალში Nature. ფრანგული საარქივო

მასალების თანახმად, სწორედ მაშინ იქნა ოფიციალურად აღიარებული პირველი სინთეზური ალმასის მიღება [27 – 29].



(ა)



(ბ)

სურათი 22. მეოცე საუკუნის 80-იან წლებში სინთეზურად მიღებული ალმასების ერთერთი პირველი ნიმუშები.

1950-იანი წლების ბოლოს De Beers ჯგუფმა (რუსეთთან და ჩინელებთან ერთად) წამოიწყო სინთეზური ბრილიანტების სამრეწველო წარმოება. ამან გამოიწვია ინდუსტრიისათვის განკუთვნილი ბუნებრივი ბრილიანტების ფასის დაცემა. 1980-იან წლებში რუსმა მკვლევრებმა ნოვოსიბირსკში შექმნეს ბრილიანტის დასინთეზების აგრეგატი (სურათი 22). მათ შეიმუშავეს მცირე ზომის მოწყობილობა, რომელსაც შეეძლო ნახშირბადის ბრილიანტად გარდაქმნა. აღმასების სინთეზის კვლევები წარმოებდა აგრეთვე მოსკოვში, ნ. კურნაკოვის სახ. ზოგადი და არაორგანული ქიმიის ინსტიტუტში, აკადემიკოს ივანე ტანანაევის ხელმძღვანელობით. აღსანიშნავია, რომ თავდაპირველად მიღებული ბრილიანტები საკმაოდ მცირი ჯდება [11 – 16]. მცირეფასი ქვების ხარისხის მქონე სინთეზური ბრილიანტების პირველი რეალური გამოყენება საიუველირო ინდუსტრიაში დაიწყო 1990-იანი წლების შუა პერიოდიდან, მაგრამ მხოლოდ 21-ე საუკუნის მეორე დეკადის ბოლოს დაიწყო ამ სინთეტური ბრილიანტების უფრო მასიური გამოყენება. 2018 წელს De Beers ჯგუფმა გამოუშვა ლაბორატორიული საიუველირო ხაზი Lightbox Jewelry.

ზოგადად, ბევრი ისეთი ცნობილი კომპანია დაარსდა და განვითარდა ამ სწრაფად მზარდ ბაზარზე, რომელიც დაკავებულია სინთეზური აღმასების ანუ ბრილიანტების წარმოებიდან დაწყებული და მათი გამოყენების სხვადასხვა სფეროთი დამთავრებული. მრავალია მათი მიზნებიც: ბიოტექნოლოგიები, ნანობრილიანტების წარმოების ახალი პროცესები, ინსტრუმენტები ენერგეტიკული ელექტრონიკისათვის და ა.შ.

თანამედროვე მეთოდებით აღმასების მისაღებად გამოიყენება გაზების ნარევის გარემო, რომელიც შედგება 95%-ით წყალბადისა და 5%-ით ნახშირბადმემცველი გაზისაგან (მაგალითად, პროპანი და აცეტილენი) და, ასევე, მაღალი სიხშირის პლაზმისაგან, რომელიც კონცენტრირებულია სარეაქციო გარემოს ძირში ანუ იქ, სადაც წარმოიქმნება აღმასები. გაზის ტემპერატურა 700 – 850°C-ია, წნევა კი 30-ჯერ ნაკლებია ატმოსფერულზე. სინთეზის ტექნოლოგიური რეჟიმიდან გამომდინარე, აღმასების ზრდის სიჩქარე 7-დან 180 მკმ/სთ-მდე იზრდება.

7. კორუნდის ჯგუფის კრისტალებისა და აღმასის გამოყენება, ნახშირბადისა და მისი ფუტურისტული ალოტროპების მოხმარება და სარგებელი

წითელმა კორუნდმა ანუ ლალმა ძალიან ფართო გამოყენება ჰპოვა მექანიკური საათების წარმოებაში, ზოგჯერ – ელექტრონული საათების წარმოებაშიც კი, საკისრების დამზადებაში, ლალის ქვაზე ლითონის უკიდურესად დაბალი ხახუნის გამო. საათების წარმოებაში ამჟამად გამოყენებული ყველა ლალი სინთეზურია და შეიძლება იყოს როგორც ლალის ფხვნილისაგან აგრეგირეგაციით მიღებული, ასევე – მონობლოკებად, ყველაზე ძვირადღირებული მექანიზმებისათვის, ძირითადად, ოდნავ მოვარდისფრო და სრულიად გამჭვირვალე ქვების სახით.

მცირე ზომის ლალები ასევე გამოიყენებოდა ანალოგურ ვოლტმეტრებში, ამპერმეტრებში და მულტიმეტრებში, რათა მინიმუმამდე დაყვანილიყო გალვანომეტრის მოძრავი შეკიდული კვანძის ხახუნი, რომელიც ცდომილების წყარო იქნებოდა გაზომვების დროს. უკანასკნელ პერიოდში ლალი გამოიყენება აბრაზიულ ქარგოლებში, ზოგჯერ თეთრ კორუნდთან ერთად, და მულტიმეტრებში.

განსაკუთრებით აღსანიშნავია ლალის გამოყენება ლაზერებში. ასეთი პირველი ლაზერი შეიქმნა 1960 წელს და ამ ტექნიკის სამრეწველო გამოყენება 1965 წლიდან დაიწყო.

სინთეზური უფერული კორუნდი გამოიყენება სატელიტებისა და კოსმოსური ხომალდების საფანჯრე მინების დასამზადებლად (რადგანაც ის გამჭვირვალეა ულტრაიისფერი სინათლისათვის და იმავდროულად ძალიან მედეგია), ასევე ლაზერული ტექნიკის სინათლის გამტარ კომპონენტებში (ოპტიკა, ლაზერული რენტგენის მიკროსკოპები და ა.შ.).

რაც შეეხება ალმასებს, ალმასის განსაკუთრებული სიმაგრე თავის გამოყენებას ჰპოვებს მრეწველობაში: მას გამოიყენებენ დანების, ბურღების, მჭრელების და სხვა ამგვარი ტექნიკური საშუალებების დასამზადებლად. სინთეზურ ალმასებზე მოთხოვნის ზრდა მრეწველობაში იწვევს ხელოვნური ალმასების წარმოების გაფართოებას. ბოლო დროს ეს პრობლემა წყდება ალმასის ფენის კლასტერული და იონურ-პლაზმური დაფენით მჭრელ ზედაპირზე.

ალმასის ფხვნილი (როგორც ბუნებრივი ალმასის დამუშავების ნარჩენი, ასევე ხელოვნური ალმასები) გამოიყენება როგორც აბრაზივი, მჭრელი და სალესი დისკოების დასამზადებლად.

მეტად პერსპექტიულია ალმასის გამოყენება მიკროელექტრონიკაში. ესენია მზა ნაკეთობები, რომელთაც აქვთ მაღალი სითბური და რადიაციული მდგრადობა. ასევე პერსპექტიულია ალმასის გამოყენება მიკროელექტრონიკის აქტიური ელემენტებად, განსაკუთრებით, ზეზუსტ და მაღალვოლტიან ელექტრონიკაში. ნახევარგამტარული ხელსაწყოების დამზადებისას ძირითადად გამოიყენება ალმასის დოპირებული ფირები. ბოროთ დოპირებულ ალმასს აქვს p-ტიპის გამტარობა, ფოსფორით – n-ტიპისა. ფართო აკრძალული ელექტრონული ზონის გამო ალმასის შუქდიოდები სპექტრის ულტრაიისფერ ნაწილში ფუნქციონირებენ.

2004 წელს ლ. ვერემჩაგინის სახ. მაღალი წნევების ფიზიკის ინსტიტუტში პირველად განხორციელდა ისეთი ალმასის სინთეზი, რომელსაც ჰქონდა ზეგამტარი გადასვლა 2 – 5 კ-ზე. მიღებული ნიმუში წარმოადგენდა ბოროთ ძლიერ ლეგირებულ პოლიკრისტალურ ალმასს. მოგვიანებით იაპონიაში მიიღეს ალმასის ფირები, რომლებიც გადადიოდა ზეგამტარ მდგომარეობაში 4 – 12 კ ტემპერატურაზე. ეს ფაქტი – ალმასის ზეგამტარობა – დღეს დღეისობითაც მეცნიერების დიდ ინტერესს იწვევს.

8. ნახშირბადი, როგორც ალოტროპული მრავალფეროვნების მაგალითი, ალმასი, გრაფიტი, გრაფენი და სხვა ფუტურისტული მასალები

გრაფენი ნახშირბადის ორგანოზომილებიანი ალოტროპიული მოდიფიკაციაა, რომელიც წარმოქმნილია ნახშირბადის ატომების ერთი შრის სისქით და რომელსაც ჰექსაგონალური სტრუქტურა ახასიათებს.

გრაფენის მიღება არც ისე დიდი ხნის წინ მოხერხდა. თეორიულად ის ნაწინასწარმეტყველები იყო 1947 წელს ფილიპ ველასის მიერ. მანჩესტერის უნივერსიტეტის მეცნიერებმა ანდრეი გეიმმა და კონსტანტინე ნოვოსელოვმა აღმოაჩინეს გრაფენი 2004 წელს და შემდგომ – 2010 წელს ამ აღმოჩენისათვის მიიღეს

ნობელის პრემია ფიზიკის დარგში. ეს ყველაზე ფუტურისტული მასალაა და სწორედ ამიტომ ევროგაერთიანების მიერ მხარდაჭერილია პროექტი Graphene Flagship, რომელიც ხელს უწყობს ამ არაჩვეულებრივი მასალის კვლევასა და გამოყენებას.

გრაფენი მსუბუქი, მტკიცე, გამჭვირვალე და, იმავდროულად, ელასტიური გრაფიტის ერთი შრეა, რომელიც შედგება კრისტალური ნახშირბადისაგან. ეს ძალიან მყარი და არაჩვეულებრივად მოქნილი მასალა ლითონით კარგად ატარებს ელექტრულ დენსა და სითბოს და თანაც მინასავით გამჭვირვალეა. ელექტრონები გრაფენებში გადაადგილდებიან თითქმის 100-ჯერ უფრო სწრაფად, ვიდრე სილიციუმში, რომელიც დღეს-დღეობით კომპიუტერული პროცესორების ძირითად მასალას წარმოადგენს [30–33].

უამრავი საინტერესო, მნიშვნელოვანი და ინტენსიური ბოლოდროინდელი კვლევა არსებობს, იქნება ეს ზოგადი ნანოტექნოლოგიების, თუ კონკრეტულად ამ ახალი მასალების ირგვლივ [31, 34 – 46].

გრაფენში ნახშირბადის ატომის ჰექსაგონალური უჯრედული სტრუქტურის გამო ოთხი ელექტრონიდან სამი უკავშირდება მეზობელ ატომებს, ხოლო მეოთხე ელექტრონის ორბიტა პერპენდიკულარულია გრაფენის სიბრტყისა. დამაკავშირებელი (ასე ვთქვათ, ბმული) ელექტრონები უზრუნველყოფენ უჯრედის სიმტკიცეს, ხოლო მეოთხე, ანტიდამაკავშირებელი ელექტრონი გრაფენს ანიჭებს მაღალ სითბო- და ელექტროგამტარობებს. ასეთი სტრუქტურის გამო გრაფენი ალმასისაგან მტკიცეა და ამასთან მას დაახლოებით 20%-ით მეტი ჭიმვადობა ახასიათებს.

კომპიუტერულ ტექნიკაში გრაფენის გამოყენებისას დიდი ყურადღება სწორედ მეოთხე გაუწყვილებელ ელექტრონს ექცევა.

გრაფენის გამოყენების არეალი მრავალფეროვანია და მომავალში, დიდი ალბათობით, კიდევ უფრო გაფართოვდება. გრაფენს აქვს ერთი განსაკუთრებული თვისებაც: ელექტრონების ვალენტური და გამტარობის ზონების ურთიერთგადაკვეთა ძალიან მცირეა, რის გამოც ელექტრონები გადაადგილდებიან გრაფენის უჯრედებში თითქმის დაუბრკოლებლად და, როგორც უკვე აღვნიშნეთ, დიდი სიჩქარით. გრაფენული ტრანზისტორები შეიძლება გამოყენებული იყოს კომპიუტერული პროცესორებისათვის, მათ შეუძლიათ იმუშაონ ძალიან მაღალი წარმადობით და დიდი სიჩქარით, ამასთანავე არ გადახურდნენ. კომპანია IBM ჯერ კიდევ 2010 წელს შეიმუშავა ტრანზისტორი, რომლის სიხშირეც არის 100 გიგაჰც.

ამრიგად, თუ გრაფენს გამოვიყენებთ ჩიპების დასამზადებლად, მაშინ საგრძნობლად აიწევს კომპიუტერების წარმოების დონე. ის გამოიყენება, აგრეთვე, ფლემ-მეხსიერებებში. მეცნიერების აზრით, გრაფენის გამოყენებას კავშირგაბმულობის მოწყობილობებში შეუძლია 10-ჯერ და 100-ჯერადაც კი გაზარდოს კომუნიკაციის სიჩქარე.

უმსხვილესი IT-კომპანიები, როგორებიცაა Nokia და Samsung, ჩართული არიან გრაფენის კვლევისა და გამოყენების ფართომასშტაბიან პროექტებში. მთავარია შემუშავდეს გრაფენის წარმოების უფრო იაფი მეთოდი [40 – 44]. უკვე წლებია, რაც გრაფენის ტესტირება მიმდინარეობს აგრეთვე ბიოსამედიცინო გამოყენებისათვის და იმის გასარკვევად, არის თუ არა ტოქსიკური ეს მასალა [30 – 32, 35, 37, 45, 47, 48].

2022 წელს ანუ კოვიდ-პანდემიის პირობებში დაიდო მნიშვნელოვანი უახლესი კვლევების შედეგები ამ მიმართულებით. მაგალითად, პროფესორმა ჰონგ ბიუნ-ჰიმ, სეულის ეროვნული უნივერსიტეტის ნანომასალების ექსპერტმა, აღნიშნა, რომ გრაფენის ტესტირება მიმდინარეობს ბიოსამედიცინო გამოყენებისათვის, ვაქცინების ჩათვლით, მაგრამ ეს კვლევები ჯერ კიდევ ექსპერიმენტულ ფაზაშია და კომერციულად

ხელმისაწვდომი მხოლოდ კლინიკური კვლევების დასრულების შემდეგ გახდება [30, 31, 45, 47 – 49]. თუმცა, ამის გარეშეც გრაფენს და (ზოგადად, ნახშირბადს) მსოფლიოს მეცნიერები „მაგიურ ფუტურისტულ“ მასალას უწოდებდნენ ენერგიისა და ახალი ტექნოლოგიების სფეროში მისი მულტიფუნქციური გამოყენების გამო [43, 44, 46].

ნახშირბადის ნანობოჭკოები გრაფენის დახვეული ფურცლებისაგან შემდგარი ცილინდრული სტრუქტურებია, რომლებიც „ჩაწყობილნი“ არიან ზუსტი გეომეტრიის თანახმად. ყველაზე გავრცელებულ ნანობოჭკოებს შეიძლება ჰქონდეთ დახვეული ფურცლების გრძივი განლაგება (საკმაოდ ახლოსაა ნახშირბადის ნანომილაკის მრავალკედლიან სტრუქტურასთან), ფურცლები განლაგებულია ძაფების ღერძების მიმართულების ან მათი კონუსური დაბოლოებების პერპენდიკულარულად.

ნანობოჭკოვანი სფეროების დიამეტრი რამდენიმე ათეულიდან რამდენიმე ასეულ ნანომეტრამდეა და ამიტომ ისინი ერთი ან ორი რიგით უფრო თხელია, ვიდრე ჩვეულებრივი ნახშირბადის ბოჭკოები. მათი სინთეზი ტარდება ან ორთქლის ფაზაში ნახშირწყალბადის კრეკინგით ლითონის კატალიზატორზე, რაც ნახშირბადის ნანომილაკების სინთეზის ყველაზე გავრცელებული პროცესის ანალოგიურია, ანდა პოლიმერული ნანომაკონსტრუქციის მიღებით, რომელიც შემდეგ კარბონიზდება.

გრაფენს აქვს გარკვეული ბიოციდური ეფექტი და ბიოლოგიურად დაბინძურებულ საექვო გარემოზე ზემოქმედების უნარი, რომლებიც ნაჩვენებია *in vitro* და ზოგიერთისათვის *in vivo*.

2013 წელს ბრაუნის უნივერსიტეტის ჯგუფმა შეისწავლა გრაფენის „ფანტელები“, რომლებიც შედგებოდა 10 მკმ სისქის რამდენიმე ფენისგან. ხსნარში მოთავსებისას მათ შეუძლია უჯრედის მემბრანის გახვრეტა წვეროების მეშვეობით და პენეტრაცია, რაც შემდეგ საშუალებას აძლევს გრაფენს „ინტერნალიზდეს“ და შეიჭრას უჯრედში. ამ ფენომენის ფიზიოლოგიური ეფექტები უცნობია და შემდგომი კვლევებით შეფასებას საჭიროებს [30]. 2014 წელს სტონი ბრუკის უნივერსიტეტის მკვლევრებმა აჩვენეს, რომ გრაფენის ნანონაწილაკების სამი ტიპი („ნანობაფთების“, ნანოფირფიტებისა და „ნანოხახვების“ სახით) არატოქსიკურია 50 მკგ/მლ-მდე კონცენტრაციისას. ისინი არ აფერხებენ ადამიანის ძვლის ტვინის ღეროვანი უჯრედების დიფერენციაციას ოსტეობლასტებად (ძვლებად) ან ადიპოციტებად (ცხიმებად), რაც მიუთითებს იმაზე, რომ დაბალი დოზებით ისინი უსაფრთხოა ბიოსამედიცინო გამოყენებისათვის [37].

გრაფენის ტოქსიკურობის კვლევების მიმოხილვაში, შრომის [49] ავტორებმა მეცნიერულად განიხილეს გრაფენის ტოქსიკურობის სხვადასხვა ცნობილი მექანიზმი. შემდგომი კვლევები უფრო მეტად იყო ფოკუსირებული გრაფენის ოჯახის ნანომასალებზე (GFNs) და მოტანილი იყო ტოქსიკურობის რამდენიმე ტიპური მექანიზმი, როგორიცაა უჯრედის ფიზიკური დაზიანება, ოქსიდაციური სტრესი, დნმ-ის დაზიანება, ანთებითი რეაქცია, აპოპტოზი, აუტოფაგია და უჯრედული ნეკროზი [30, 45, 48, 49].

2020 წელს ახალმა კვლევებმა აჩვენა, რომ გრაფენის ტოქსიკურობა მნიშვნელოვნად განსხვავდება რამდენიმე ფაქტორთან კორელაციაში: მოლეკულის ფორმა, ზომა და / ან სისუფთავე, წარმოების შემდგომი დამუშავების საფეხურები, ჟანგვითი მდგომარეობა, ფუნქციური ჯგუფები, დისპერსიულობა, სინთეზის მეთოდები, ასევე შეყვანის გზა და დოზა და ექსპოზიციის დრო. კოვიდ-19-ის პანდემიასთან ბრძოლის ფარგლებში გრაფენის შემცველი ნიღბები, მასალა, რომელიც ცნობილია თავისი ანტივირუსული მოქმედებით, 2021 წლის ივლისში ამოღებული იქნა კანადის ბაზრიდან სავარაუდო ტოქსიკურობაზე ექვის გამო [30, 50]. ჩატარებული კვლევების

შედეგად ექსპერტებმა დაასკვნეს, რომ რისკი არ არსებობდა და ისინი კვლავ გამოიტანეს ბაზარზე 2021 წლის ბოლოსათვის [50].

9. დასკვნა

დასკვნის სახით აღვნიშნავთ, რომ ქიმია პარადოქსებით აღსავსე მეცნიერებაა [51] და უამრავ სიურპრიზს გვიქადის დროთა მუდმივი დინების განმავლობაში. ყველა ზემოთ ჩამოთვლილი უახლესი მასალა, ნახშირბადის ნანომილაკებისა და გრაფენის ჰიბრიდული მასალების ჩათვლით, უდავოდ უაღრესად პერსპექტიული სისტემებია ენერგეტიკაში და გარემოსდაცვითი მრავალფუნქციური გამოყენებისათვის. ამასთანავე, მომავალი აღმოჩენები ჯერ კიდევ წინაა. არც ის დაგვაიწყდეს, რითიც დავიწყეთ: თავდაპირველად დასახელებული ძვირფასი ქვები – ლალი, ალმასი, საფირონი – მათაც ასევე საკუთარი ადგილი აქვთ მრავალფეროვანი აპლიკაციისა და სარგებლობის მომტან სხვადასხვა სფეროში, თუნდაც ხელოვნების ესოდენ განსხვავებულ მიმართულებებში.

მადლიერება

გვინდა განსაკუთრებული მადლობა მოვახსენოთ საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის საინჟინრო ფიზიკის დეპარტამენტის პროფესორს, ბატონ ლევან ჩხარტიშვილს რჩევებისათვის, თანამშრომლობა რომელთანაც ჩვენთვის უაღრესად მნიშვნელოვანია.

დამოწმებანი

- [1] ა. ავალიანი. საქართველოს წიაღისეულის გადამუშავების გზები, 1974, თბილისი, საქართველოს მეცნ. აკად. გამომცემლობა „მეცნიერება“.
- [2] ა. ავალიანი. ლობილთა ელექტროლიზი, 1972, თბილისი, საქართველოს მეცნ. აკად. გამომცემლობა „მეცნიერება“.
- [3] ა. ავალიანი. მაღალი ტემპერატურები ბუნებასა და ტექნიკაში, 1966, თბილისი, საქართველოს მეცნ. აკად. გამომც. „მეცნიერება“.
- [4] შ. რუსთაველი. ვეფხისტყაოსანი, 1966, თბილისი, გამომცემლობა „საბჭოთა საქართველო“.
- [5] ნ. ფოფორაძე, ვ. ზუხბაია. ძვირფასი და სანახელავო ქვები, 1998. https://www.dzglebi.ge/statiebi/xelovneba/dzvrfasi_da_sanaxelavo.html
- [6] F. Hoefer. Histoire de la botanique, de la minéralogie et de la géologie: Depuis les temps les plus reculés jusqu'à nos jours, 12, 1882, Paris, Hachette.
- [7] F. Farges, C. Dubois. À la recherche du véritable “Ruspoli”. Revue de gemmologie AFG, 2013, 186, 20-30.
- [8] С. Ахметов. Беседы о геммологии, 1989, Москва, Молодая гвардия.

- [9] H. Scheel Jr, Ts. Fukuda. Crystal Growth Technology, 2003, Chichester, John Wiley & Sons, Inc.
- [10] E. R. Dobrovinskaya, L. A. Lytvynov, V. Pishchik. Sapphire: Materials, Manufacturing, Applications, 2009, New York, Springer-Verlag.
- [11] А. Е. Ферсман. Занимательная минералогия, 1959, Москва, Изд. Акад. наук СССР.
- [12] А. Е. Ферсман. Путешествия за камнем, 1960, Москва, Изд. Акад. наук СССР.
- [13] Г. В. Манджиева. Корунд и его драгоценные разновидности (Курсовая работа), 2009, Москва, Московский гос. унив. им. М. В. Ломоносова.
- [14] Н. И. Еремин. Неметаллические полезные ископаемые, 1991, Москва, Московский Гос. унив. им. М. В. Ломоносова.
- [15] В. С. Балицкий, Е. Е. Лисицина. Синтетические аналоги и имитации природных драгоценных камней, 1981, Москва, Недра.
- [16] А. А. Чернов, Е. И. Гиваргизов, Х. С. Багдасаров, В. А. Кузнецов, Л. Н. Демьянец, А. Н. Лобачев. Современная кристаллография. Том 3: Образование кристаллов, 1980, Москва, Наука.
- [17] A. Britel, F. Bennani. Cours de cristallographie géométrique et de cristalochimie, 2018/2019, Dhar El Mahraz, Faculté des sciences.
- [18] Е. К. Лазаренко. Курс минералогии, 1971, Москва, Высшая школа.
- [19] M. Chkhartishvili. Narrative sources on the creation of Georgian alphabet. Pro Georgia – J. Kartvelological Studies, 2021, 31, 101-113.
- [20] მ. ჩხარტიშვილი. „თუალი იგი ბივრიტი“ ანუ კვლავ ქართული ანბანის შექმნის დროის შესახებ. კრ.: იოსებ ალიშვარაშვილი – 60 (რედ. ო. ჯანელიძე), 2022, გორი, გორის სახელ. სასწ. უნივ. გამომცემლობა, 382-419.
- [21] გ. ალიშვარაშვილი. იერუსალიმის ბივრილი და მცხეთის ბივრიტი. კრ.: ქართული ეკლესიის ავტოკეფალიის აღდგენის 100 წლისთავისადმი მიძღვნილი სამეცნიერო კონფერენცია (მოხსენებათა თეზისები), 2017, თბილისი, თსუ, 10-11.
- [22] Г. Н. Иванова. Синтетические аналоги ювелирных камней, 2006, Иркутск, Изд. Иркутского гос. тех. унив.
- [23] J. H. Eggert, D. G. Hicks, P. M. Celliers, D. K. Bradley, R. S. Mc Williams, R. Jeanloz, J. E. Miller, T. R. Boehly, G. W. Collins. Melting temperature of diamond at ultrahigh pressure. Nat. Phys., 2010, 6, 40-43.
- [24] A. Greenville Whittaker. The controversial carbon solid-liquid-vapour triple point. Nature, 1978, 276, 5689, 695-696.
- [25] J. M. Zazula. On Graphite Transformations at High Temperature and Pressure Induced by Absorption of the LHC Beam. 1997, CERN, LHC-Project-Note-78, 1-14.
- [26] F. P. Bundy. Pressure-temperature phase diagram of elemental carbons. Physica A, 1989, 156, 1, 169-178.
- [27] J. Steinbeck, G. Braunstein, M. S. Dresselhaus, T. Venkatesan, D. C. Jacobson. A model for pulsed laser melting of graphite. J. Appl. Phys., 1985, 58, 11, 4374-4382.
- [28] M. Ottavi. La bonne mine des diamants synthétiques. Libération, 29 novembre 2018.
- [29] J.-F. Augereau. L'irrésistible percée industrielle des pierres synthétiques. Le Monde, 9 mars 2001.
- [30] Sh. Joshi, R. Siddiqui, P. Sharma, R. Kumar, G. Verma, A. Saini. Green synthesis of peptide functionalized reduced graphene oxide (rGO) nano bioconjugate with enhanced antibacterial activity. Sci. Rep., 2020, 10, 1, 9441, 1-11.

- [31] R. R. Rudrapati. Graphene: Fabrication methods, properties, and applications in modern industries. In: Graphene Production and Application (Eds. S. Ameen, M. Shaheer Akhtar, H.-Sh. Shin), 2020, IntechOpen, Ch. 2, 9-22.
- [32] R. I. Providence. Jagged graphene edges can slice and dice cell membranes. News from Brown, Université Brown, 10 juillet 2013.
- [33] Y. Xu, Y. Liu, H. Chen, X. Lin, Sh. Lin, B. Yu, J. Luo. Ab initio study of energy-band modulation in graphene-based two-dimensional layered superlattices. J. Mater. Chem., 2012, 22, 45, 23821-23829.
- [34] Zh. Liu, L. Ma, G. Shi, W. Zhou, Y. Gong, S. Lei, X. Yang, J. Zhang, J. Yu, K. P. Hackenberg, A. Babakhani, J.-C. Idrobo, R. Vajtai, J. Lou, P. M. Ajayan. In-plane heterostructures of graphene and hexagonal boron nitride with controlled domain sizes. Nat. Nanotechnol., 2013, 8, 2, 119-124.
- [35] Y. Li, H. Yuan, A. von dem Bussche, M. Creighton. Graphene microsheets enter cells through spontaneous membrane penetration at edge asperities and corner sites. Proc. Natl. Acad. Sci., 2013, 110, 30, 12295-12300.
- [36] L. Chkhartishvili. Prospects for Gerasimov's molecular potential approach to nanotechnology. In: Abs. 6th Int. Conf. "Nanotechnology" – GTU nano 2021 (Eds. L. Chkhartishvili, M. Chikhradze), 2021, Tbilisi, Tech. Univ., 24-24.
- [37] Y. Talukdar, J. T. Rashkow, G. Lalwani, S. Kanakia. The effects of graphene nanostructures on mesenchymal stem cells. Biomaterials, 2014, 35, 18, 4863-4877.
- [38] B. R. Avchyan, A. G. Ghazaryan, K. A. Sargsyan, Kh. V. Sedrakian. High harmonic generation in plane graphene quantum dots with different shapes and edges. In: Abs. 6th Int. Conf. "Nanotechnology" – GTU nano 2021 (Eds. L. Chkhartishvili, M. Chikhradze), 2021, Tbilisi, Tech. Univ., 9-9.
- [39] H. Avetissian, A. Avetissian, A. Ghazaryan, G. Mkrtchian, Kh. Sedrakian, High harmonic generation at particle-hole multiphoton excitation in gapped bilayer graphene. In: Abs. 6th Int. Conf. "Nanotechnology" – GTU nano 2021 (Eds. L. Chkhartishvili, M. Chikhradze), 2021, Tbilisi, Tech. Univ., 10-10.
- [40] T. Berberashvili, L. Chakhvashvili, H. Bakhtiari, G. Goderdzishvili, P. Kervalishvili. Silicon-graphene based solar elements. In: Abs. 6th Int. Conf. "Nanotechnology" – GTU nano 2021 (Eds. L. Chkhartishvili, M. Chikhradze), 2021, Tbilisi, Tech. Univ., 14-14.
- [41] A. Ghazaryan, H. Matevosyan, K. Sedrakian. Harmonic generation at low-energy particle-hole excitation in bilayer graphene. In: Abs. 6th Int. Conf. "Nanotechnology" – GTU nano 2021 (Eds. L. Chkhartishvili, M. Chikhradze), 2021, Tbilisi, Tech. Univ., 35-35.
- [42] L. P. Ichkitidze, A. G. Markov, A. Yu. Gerasimenko, D. V. Telyshev, S. V. Selishchev. Influence of the magnetic field gradient on the optical density of an aqueous dispersion containing biological material and carbon nanotubes. In: Abs. 6th Int. Conf. "Nanotechnology" – GTU nano 2021 (Eds. L. Chkhartishvili, M. Chikhradze), 2021, Tbilisi, Tech. Univ., 49-49.
- [43] F. D. S. Marquis. Carbon nanotubes and graphene hybrid materials systems for multifunctional applications in energy and environment. In: Abs. 6th Int. Conf. "Nanotechnology" – GTU nano 2021 (Eds. L. Chkhartishvili, M. Chikhradze), 2021, Tbilisi, Tech. Univ., 83-83.

- [44] D. Tomanek. Miracles of carbon on the nanoscale. In: Abs. 6th Int. Conf. "Nanotechnology" – GTU nano 2021 (Eds. L. Chkhartishvili, M. Chikhradze), 2021, Tbilisi, Tech. Univ., 108-108.
- [45] V. Palmieri, M. Papi. Can graphene take part in the fight against COVID-19? Nano Today, 2020, 33, 100883, 1-4.
- [46] S. Bailly. L'angle magique du graphène. Pour la science, 2018, 487, 14-15.
- [47] М. С. Бочкова, В. П. Тимганова, П. В. Храмцов, С. В. Ужвийук, К. Ю. Шардина, А. И. Нечаев, М. Б. Раев, С. А. Заморина. Изучение влияния наночастиц оксида графена на люминол-зависимую хемилюминесценцию лейкоцитов человека. Медицинская иммунология, 2020, 22, 5, 977-986.
- [48] G. Lalwani, M. D'Agati, A. Mahmud Khan, B. Sitharaman. Toxicology of graphene-based nanomaterials. Adv. Drug Delivery Rev., 2016, 105, 109-144.
- [49] L. Ou, B. Song, H. Liang, J. Liu. Toxicity of graphene-family nanoparticles: A general review of the origins and mechanisms. Particle and Fibre Toxicology, 2016, 13, 1, 1-24.
- [50] Masques contenant du graphène. Hôpitaux Numéro d'identification: RA-75309, Gouvernement du Canada, 28 octobre 2021.
- [51] ა. ავალიანი. ქიმიის პარადოქსები, 1985, თბილისი, საქართველოს მეცნ. აკად. გამომცემლობა „მეცნიერება“.

სამედიცინო პერსონალის რადიაციული უსაფრთხოების
დოზიმეტრული მონიტორინგი: სხივური და
ბირთვული მემდინის ცენტრი თბილისში *

გ. შანიძე

სხივური და ბირთვული მედიცინის ცენტრი
თბილისი, საქართველო
ninomarishanidze@gmail.com

მიღებულია 2022 წლის 5 ივლისს

ანოტაცია

მოწინავე სამედიცინო ტექნოლოგიების ბოლოდროინდელი სწრაფი განვითარების უშუალო შედეგს წარმოადგენს რადიაციის სულ უფრო მზარდი გამოყენება მედიცინაში როგორც დიაგნოსტიკური, ისე – თერაპიული მიზნებისათვის. შესაბამისად იმატებს არამხოლოდ პაციენტების, არამედ თავად სამედიცინო პერსონალის დასხივებასთან დაკავშირებული რისკებიც. აღნიშნული რისკების შემცირებისა და თავიდან აცილების ღონისძიებათა შემუშავებას საფუძველად უნდა დაედოს სამედიცინო პერსონალის რადიაციული უსაფრთხოების მდგომარეობის შეფასება მისი დეტალური და სანდო მონიტორინგის მეშვეობით. სტატია წარმოადგენს სამაგისტრო ნაშრომის პუბლიკაციას, რომლის მიზანიც იყო სამედიცინო პერსონალის რადიაციული უსაფრთხოების დოზიმეტრული მონიტორინგის შესწავლა ერთი კონკრეტული სამედიცინო დაწესებულების – სხივური და ბირთვული მედიცინის ცენტრის – სბმც (თბილისი, საქართველო) მაგალითზე. შესავალში ზოგადაა დახასიათებული სამედიცინო პერსონალის რადიაციული უსაფრთხოების პრობლემა. შემდეგ გაკეთებულია ლიტერატურული მიმოხილვა სამედიცინო დაწესებულებებში რადიაციული უსაფრთხოების მონიტორინგის თაობაზე. ზოგადად არის აღწერილი კლინიკებში და, მათ შორის, სბმც-ში მიმდინარე რადიაციული დიაგნოსტიკისა და რადიაციული თერაპიის პროცედურები. დახასიათებულია რადიაციული უსაფრთხოების დოზიმეტრული მონიტორინგის საშუალებები და სბმც-ში გამოყენებული დოზიმეტრები და რადიაციის იზოტოპური წყაროები, აგრეთვე, მოტანილი და გაანალიზებულია 2016 – 2020 წლებში სბმც-ის პერსონალის რადიაციული უსაფრთხოების დოზიმეტრული მონიტორინგის შედეგები. დასკვნების სახითაა შეჯამებული შესრულებული სამუშაოს ძირითადი შედეგები. სხივური და ბირთვული მედიცინის ცენტრის პერსონალის მიერ წლიურად მიღებული მინიმალური, საშუალო და მაქსიმალური რადიაციული დოზები, შესაბამისად, აღმოჩნდა 0.056, 2.076 და 7.600 მზვ. შეიძლება ითქვას, რომ ეს მონიტორინგი იმავე რიგის სიდიდეებს იძლევა, რასაც მსოფლიოს მასშტაბით განხორციელებული მონიტორინგები. თუმცა, ამ ცენტრის შედეგები მაინც უფრო მაღალია ტიპიურთან შედარებით.

* სტატია წარმოადგენს ავტორის მიერ 2022 წელს საქართველოს ტექნიკურ უნივერსიტეტში (ინფორმატიკისა და მართვის სისტემების ფაკულტეტი – სამედიცინო ფიზიკის სამაგისტრო პროგრამა) დაცული სამაგისტრო ნაშრომის (სამეცნიერო ხელმძღვანელი: პროფ. ლ. ჩხარტიშვილი) პუბლიკაციას.

1. შესავალი – სამედიცინო პერსონალის რადიაციული უსაფრთხოების პრობლემა

დღეს ჯანდაცვის სფეროს ბევრ თანამშრომელს, რომელიც მუშაობს საავადმყოფოში, თუნდაც პირის ღრუსა და სტომატოლოგიურ კლინიკაში, და, აგრეთვე, ვეტერინარიაში შეხება აქვს ამა თუ იმ რადიაციულ სამედიცინო პროცედურასთან. შეფასებულია, რომ მსოფლიოში 2.3 მლნ ასეთი ჯანდაცვის მუშაკია და მათი ნახევარი მაინც განიცდის ხელოვნური მაიონებელი რადიაციის ზემოქმედებას.

შეუძლებელია დასხივების სავსებით აცილება თავიდან. ადამიანი ვერ ასცდება თუნდაც ბუნებრივი გზით მიღებულ ე.წ. ფონურ დასხივებას. რაც შეეხება ხელოვნურ რადიაციას, არსებობს ღონისძიებები, რომელთა საშუალებითაც შესაძლებელია მისი წყაროებს ზემოქმედების შემცირება. რადიაციასთან მომუშავე პროფესიონალებისათვის, მინიმალური დასაშვები დოზების დიაპაზონს რადიაციისა და მისი პრაქტიკაში გამოყენების სფეროში ავტორიტეტული საერთაშორისო ინსტიტუტები ადგენენ. ჯანდაცვის დაწესებულებებმა კი უნდა მიიღონ შესაბამისი უსაფრთხოების ზომები, რათა რეგულაციებით დაიცვან ისინი, ვინც პროფესიული მოვალეობების გამო ექვემდებარება დასხივებას. რაც შეეხება სანიტრებს, რომლებიც მუშაობენ რადიაციის ზემოქმედების ქვეშ მყოფ განყოფილებებში, მათ თავადაც უნდა მიიღონ სიფრთხილის ზომები, რომ თავიდან აიცილონ რადიაციის წყაროსთან უშუალო კონტაქტი.

დადგენილია, რომ რადიოლოგიის განყოფილების მუშაკებში ყველაზე ხშირია ფარისებრი ჯირკვლის პრობლემები, თმის ცვენა და თვალის დაავადებები. ფლუოროსკოპიაში გამოყენებული რენტგენის სხივები კი განსაკუთრებით აზიანებს დნმ-ს, რომელიც, როგორც ცნობილია, პირდაპირ თუ ირიბად წარმართავს ყველა სასიცოცხლო და გენეტიკურ აქტივობას ორგანიზმის უჯრედებში. საქმე ისაა, რომ გამოსხივება უშუალოდ არღვევს ქიმიურ კავშირებს დნმ-ის მოლეკულებში და, შესაბამისად, აზიანებს მათ სტრუქტურას. გარდა ამისა, წყლის რადიოლიზის არაპირდაპირი ეფექტის პირობებში, რადიაცია იწვევს თავისუფალი რადიკალების წარმოქმნას დნმ-ის მოლეკულის ირგვლივ. და თუ ამ არასასურველ ეფექტებს ორგანიზმი ვერ ანეიტრალებს, ეს ჯანმრთელობის სერიოზულ პრობლემებს იწვევს.

ჯანდაცვის სფეროს მუშაკებს ყოველდღიურად აქვთ პროფესიული შეხება სხვადასხვა დიაგნოსტიკურ თუ თერაპიულ რადიოლოგიურ ჩარევასთან. მათზე რადიაციული ზემოქმედება იწვევს მწვავე (დერმატიტი, მუკოზიტი, თმის ცვენა) და, აგრეთვე, ხანგრძლივ ვადიან ანუ პროლონგირებული შედეგის მქონე (კატარაქტა, კანისა და გენეტიკური დაავადებები, კიბო) გართულებებს, დაკავშირებულს დნმ-ის ნორმალური ფუნქციონირების დარღვევასთან. კერძოდ, ჯანდაცვის იმ მუშაკებს, რომლებიც განიცდიან დასხივებას, პაციენტთა სხვა ჯგუფებთან შედარებით, სიმსივნე დაახლოებით 40%-ით უფრო ხშირად უვითარდებათ.

რადიაციის გვერდითი ეფექტების თავიდან აცილების მიზნით, რადიაციული დაცვის საერთაშორისო ასოციაციამ – რდსა (International Radiation Protection Association – IRPA) შეიმუშავა ჯანდაცვის მუშაკების მიერ მიღებული დოზის შეზღუდვისაკენ მიმართული სახელმძღვანელო მითითებები, რომლებიც პერიოდულად გადაისინჯება.

რადიაციული დაცვის პრინციპების სწორად განხორციელების ყველაზე მნიშვნელოვანი მეთოდი შესაბამისი განათლების მიღებაა. დღეს, რადიოლოგიური პროცედურების ინტენსიურობის ზრდის პირობებში, ჯანდაცვის ყველა მუშაკმა,

რომელსაც კი რაიმე სახის შეხება აქვს რადიაციასთან, უნდა იცოდეს, თუ როგორ ტარდება სწორად ეს პროცედურები და როგორ დაიცვან მათი თანმდევი დასახივეებისაგან უკეთესად თავი. ჯანდაცვის მუშაკების რადიაციული დაცვის შესახებ ინფორმირებულობის ხარისხი მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს ამ პრობლემისადმი სათანადო დამოკიდებულებასა და შესაბამისი წესების შესრულებაზე. არსებული მონაცემებით, რადიაციული დაცვის შესახებ ჯანდაცვის სფეროს მუშაკების ინფორმირებულობის დონე, მისდამი დამოკიდებულება და ამგვარი მუშაობის გამოცდილება ქვეყნების მიხედვით განსხვავებულია.

გარდა ამისა, მრავალმა კვლევამ აჩვენა, რომ ზოგჯერ კარგი ცოდნის მქონე ჯანდაცვის მუშაკებიც კი არ ავლენენ დადებით დამოკიდებულებას რადიაციული დაცვის მიმართ. მრავალმა ინდივიდუალურმა კვლევამ კი რადიაციული დაცვის წესების ცუდი ცოდნა გამოავლინა. რადიაციული დაცვის სხვადასხვა სფეროში ჯანდაცვის მუშაკების ინფორმირებულობის, დამოკიდებულებისა და მუშაობის უფრო ზუსტი განსაზღვრა შეიძლება დაეხმაროს ჯანდაცვის ისეთი პოლიტიკის შემუშავებას, რომელიც უკეთესად მართავს ამ სფეროში გაცნობიერებულობის გაუმჯობესებას, დამოკიდებულებების შეცვლასა და მათ განხორციელებას. ქვეყნების უმრავლესობაში, საქართველოს ჩათვლით, ჯანდაცვის მუშაკების რადიაციული უსაფრთხოების შესახებ ინფორმირებულობის დონის დასადგენად ჩატარებული სამეცნიერო კვლევების რაოდენობა საკმაოდ შეზღუდულია. არადა სწორედ ამგვარი კვლევებით უნდა გაირკვეს ჯანდაცვის მუშაკების დამოკიდებულებები რადიაციული უსაფრთხოების მიმართ.

ხშირად მაიონებელი გამოსხივების წყაროებთან მომუშავე ჯანდაცვის პერსონალს უჭირს რადიაციული უსაფრთხოების შესახებ საკუთარი ცოდნისა და დამოკიდებულების გარდაქმნა ქცევის ნორმად. ჯანდაცვის პერსონალისათვის საჭირო დამცავი აღჭურვილობის მიუწვდომლობამ და მათი სამუშაო დროის რეგლამენტის შეუსაბამო რეგულირებამ შეიძლება შექმნას როგორც შრომის უსაფრთხოების, ასევე სამართლებრივი ხასიათის პრობლემები. ჯანდაცვის დაწესებულების მენეჯმენტის დაუდევრობის შემთხვევაში მას შესაძლოა დაუწესდეს სხვადასხვა სახის სისხლის სამართლებრივი სანქციები. სამედიცინო დაწესებულებებში პერსონალის რადიაციული უსაფრთხოების წესების დარღვევის თავიდან ასაცილებლად სწორად უნდა დაიგეგმოს ადამიანური რესურსები, რისკების ანალიზის მეთოდების გამოყენებითა და შიდა თრეინინგის ორგანიზებით.

სამედიცინო პერსონალის დასახივება უმეტესწილად ელექტრომაგნიტურ რადიაციასთან არის დაკავშირებული. რადიო- და მიკროტალღები, რენტგენის, გამა- და ინფრაწითელი სხივები, ხილული სინათლე, ესენი ყველა ელექტრომაგნიტური ტალღის სახეებია. ვაკუუმში (და კარგი მიახლოებით ჰაერშიც) ნებისმიერი ელექტრომაგნიტური ტალღა სინათლის სიჩქარით, ≈ 300000 კმ/წმ, ვრცელდება. მატერიის ორგვარი ბუნების – ნაწილაკურ-ტალღური დუალიზმის გამო, ელექტრომაგნიტური ტალღა შეგვიძლია შესაბამისი ნაწილაკების – ფოტონების ნაკადად წარმოვიდგინოთ. მაგრამ ტერმინი „რადიაცია“ გამოიყენება არამხოლოდ ფოტონების, არამედ ნებისმიერი სხვა სწრაფად მოძრავი ელემენტარული ნაწილაკების, როგორიცაა, მაგალითად, ელექტრონები, პროტონები და ნეიტრონები, ნაკადების აღსაწერადაც.

ნივთიერებაში და, კერძოდ, ბიოლოგიურ ქსოვილში გავლისას საკმარისი ენერგიის მქონე რადიაცია მის იონიზაციას იწვევს. მედიცინაში გამჭოლი რადიაცია გამოიყენება დაავადებათა დიაგნოსტიკისა და მკურნალობისათვის. თუმცა, ზოგჯერ ის იმდენად ინტენსიური იონიზაციის მიზეზია, რომ ჯანმრთელ ქსოვილებსაც კი

აზიანებს. ამიტომაც უნდა მივიღოთ უსაფრთხოების ზომები, როცა ვმუშაობთ რადიაციასთან.

გასათვალისწინებელია, რომ ყველა ტიპის გამოსხივება ნივთიერებასთან ერთნაირად არ ურთიერთქმედებს. რადიაცია, რომელსაც აქვს საკმარისი ენერგია ატომების გადასადგილებლად მისი შთანთქმის უბნის მახლობლად არსებულ მოლეკულებში, ანდა აღძრავს მოლეკულების შემადგენელი ატომების რხევებს ერთმანეთის მიმართ, მაგრამ არა აქვს საკმარისი ენერგია ატომებიდან ელექტრონების ამოსაგლეჯად, მოიხსენიება, როგორც „არამაიონიზებელი გამოსხივება“. ამ სახის გამოსხივების მაგალითებია ხილული სინათლე და მიკროტალღები.

ადამიანის მთელი სხეულის კომპიუტერული ტომოგრაფიის დროს რადიაციული ზემოქმედება დაახლოებით 0.013 მზვ-ს შეადგენს. მედიცინაში ასევე გამოიყენება მაღალი ენერგიის მქონე ნაწილაკების ნაკადებზე მომუშავე აპარატურა, როგორცაა, მაგალითად, 4-დან 25 მეგაეV ენერგიამდე ელექტრონების ამაჩქარებლები. რადიაციის წყაროებს წარმოადგენენ დიაგნოსტიკისათვის გამოყენებული რენტგენის აპარატები, ფლუოროსკოპები, CT-აპარატები და სხვა; აგრეთვე, ბირთვული მედიცინისათვის განკუთვნილი რადიოაქტიური მასალები. რადიაციის წყაროებია სამკურნალოდ გამოყენებული წრფივი ამაჩქარებლები, სიმსივნეებისა და სხვა დაავადებათა სხივური ტელეტერაპიის აპარატები და სხვა, აგრეთვე, კიბოს სამკურნალო რადიოაქტიური წყაროები მცირე ზომის კონტეინერებში, გამიზნული პაციენტთა იმპლანტებისათვის. პაციენტებს, რომლებიც იღებენ რადიოაქტიური პრეპარატების თერაპიულ დოზებს ანდა ბრეჩიტერაპიის იმპლანტირებულ წყაროებს შეუძლიათ საფრთხე შეუქმნან სხვა ადამიანებს, რის გამოც ასეთ პაციენტებს შესაბამისი დროით აყოვნებენ კლინიკებში.

რადიაციის სადიაგნოსტიკო წყაროები, რენტგენის აპარატურისა და რადიოაქტიური მასალების ჩათვლით, რომლებიც გამოიყენება რადიოგრაფიასა და ფლუოროსკოპიაში, მოითხოვს რადიაციული უსაფრთხოების ისეთი ზომების მიღებას, რომ თავიდან ავიცილოთ პაციენტის ან სხვა რომელიმე პირის და, განსაკუთრებით, სამედიცინო პერსონალის დასხივება. რადიოგრაფიაში დასხივების დრო არის ძალიან ხანმოკლე – 1 წმ-ზე ნაკლები. ამ შემთხვევაში აპარატიდან რენტგენის სხივის გამოტყორცნა ხდება მაშინ, როდესაც ოპერატორი ააქტიურებს მართვის ღილაკს. ფლუოროგრაფიის აპარატის მიერ რადიაციის გამოსხივების დრო შეიძლება შედარებით მეტი იყოს. ისიც აღსანიშნავია, რომ ამ დროს სამედიცინო პერსონალი მუშაობს იმავე ოთახში, სადაც ხდება დასხივება. ესაა იმის მიზეზი, რომ ისინი ატარებენ დამცავ წინსაფრებს და ამ გზით მინიმუმამდე დადის დასხივების რისკი.

რენტგენის ფიქსირებული (სტაციონარული) აპარატები ძირითადად განლაგებულია რენტგენის ან რადიოლოგიის დეპარტამენტებში. თუმცა, ზოგჯერ ისინი კლინიკის სხვა ტერიტორიაზეც გვხვდება. ასეთია საოპერაციო და სასწრაფო დახმარების ოთახები. ის რენტგენის აპარატები კი, რომლებიც დიაგნოსტიკისათვის გამოიყენება, სპეციალურად დაცულ ოთახებშია განლაგებული. რენტგენის მობილური (პორტატული) აპარატები ფუნქციონირებენ მსგავსად ფიქსირებული აპარატებისა, მაგრამ მათი ტრანსპორტირება შესაძლებელია ისეთ პაციენტებამდე, რომელთაც დამოუკიდებლად მოძრაობა არ შეუძლიათ. მობილური აპარატები, ჩვეულებრივ, გამოიყენება პაციენტების გამოსაკვლევად საოპერაციო ან სარეაბილიტაციო ოთახებში, შესაბამისად, ოპერაციის დროს ან მის შემდეგ. სამედიცინო პერსონალმა შეიძლება მიიღოს მცირე დოზით დასხივება იმ პერიოდში, როდესაც აპარატი ჩართულია.

პერსონალმა, რომელიც ახორციელებს პაციენტების ფიქსირებას, უნდა ატაროს დამცავი წინსაფარი, ისევე როგორც – ოპერატორმა.

კომპიუტერული ტომოგრაფიები იყენებენ რენტგენის სხივებს პაციენტების ვიზუალიზაციისათვის. ეს პროცესი 1 – 30 წმ გრძელდება.

რადიოაქტიული მასალები ბირთვულ მედიცინაში სითხის, მყარი ტაბლეტის ანდა გაზის სახით გამოიყენება. როდესაც რაიმე (დიაგნოსტიკის ან მკურნალობის) მიზნით რადიოაქტიური იზოტოპი შეგვყავს ორგანიზმში, საკმარისი არ არის მხოლოდ მისი ნახევარდაშლის პერიოდის ცოდნა. საქმე ისაა, რომ ორგანიზმში შეყვანილი სხვადასხვა იზოტოპი სხვადასხვა ინტენსიურობით მონაწილეობს ნივთიერებათა ცვლაში და, შესაბამისად, სხვადასხვა სისწრაფით გამოიყოფა ორგანიზმიდან.

ერთეულთა საერთაშორისო სისტემაში SI შთანთქმული დოზის საზომი ერთეულია Gy (გრეი).

სხვადასხვა პრაქტიკული საჭიროებისათვის სხვა ტიპის დოზების ცნებებიც იქნა შემუშავებული. ასე მაგალითად, ეკვივალენტური დოზა H რადიაციისაგან ადამიანის დაცვის დონის შესაფასებლად იქნა შემოღებული, ხოლო ეფექტური დოზა E – რადიაციის შორეული არასასურველი შედეგების დასახასიათებლად და ამიტომ ისინი მხოლოდ ადამიანთან მიმართებით გამოიყენება. ამ სიდიდეების საზომი ერთეულია ზვ (ზივერტი).

ხაზი გავუსვათ, რომ აღნიშნული სამი დოზური მაჩვენებელი – შთანთქმული, ეკვივალენტური და ეფექტური დოზები – მხოლოდ ინდივიდუალურად მიღებულ რადიაციულ ზემოქმედებას ახასიათებს.

მაგრამ ხშირად სტოქასტური ეფექტების შესაფასებლად საჭიროა ადამიანთა ჯგუფზე გამოსხივების სრული ზემოქმედების ანუ მოსახლეობის ან საწარმოს / დაწესებულების პერსონალის კოლექტიური დოზების განსაზღვრა. ინდივიდუალური ეფექტური დოზების ჯამი (ან, ყველა ადამიანის მიერ ერთნაირი დოზის მიღების შემთხვევაში, ამ დოზის ნამრავლი ადამიანთა რიცხვზე) გვაძლევს კოლექტიურ ეფექტურ დოზას, რომლის საზომი ერთეულია ზივერტი \times ადამიანი. პოპულაციური დოზა, გამოანგარიშებული ქვეყნის მოსახლეობის მიმართ (იგივე კოლექტიური დოზა, ფართო გაგებით), იზომება ერთეულით ზივერტი / ადამიანი.

როგორც აღინიშნა, რადიოაქტივობის მთავარი მახასიათებელია ნახევარდაშლის პერიოდი T. ამ პერიოდის გავლის შემდეგ ნიმუშში რადიოაქტიური ნივთიერების რაოდენობა ნახევრით მცირდება. აქტივობა A(t) დროის ნებისმიერ t მომენტში შეგვიძლია გამოვითვალოთ ფორმულით:

$$A(t) = A_0 \exp(-0.693 t / T),$$

სადაც A_0 საწყისი აქტივობაა ანუ აქტივობა დროის $t = 0$ მომენტში.

გასათვალისწინებელია, რომ რადიოაქტიური მასალის ნიმუშის ზომა და წონა არაფერს გვეუბნება იმის შესახებ, თუ როგორია მისი აქტივობა. მაგალითად, ურანის ^{238}U იზოტოპის ნახევარდაშლის პერიოდია 4.5 მლრდ წელი და მას აქვს მხოლოდ 0.00015 კიური აქტივობა თითო ფუნტზე, მაშინ როდესაც კობალტის ^{60}Co იზოტოპის ნახევარდაშლის პერიოდია 5.3 წელი და ის 1 ფუნტზე დაახლოებით 513000 კიური აქტივობით ხასიათდება.

სამედიცინო დაწესებულების პერსონალის რადიაციული უსაფრთხოების მონიტორინგის მიზანია ადრეული შეტყობინების მიწოდება, თუკი პიროვნების დასხივების დოზა არ არის დაწესებულ ზღვრებზე ქვემოთ. მონიტორინგის პროგრამა უზრუნველყოფს პერსონალის დასხივების მუდმივ ჩაწერას. სათანადო რეგულაციების

დაცვის სახელმწიფო მონიტორინგი საჭიროა მუშაკებისათვის, რომელთა მიერ მიღებული დოზა შესაძლოა აღემატებოდეს მინიმალური დასაშვები დოზის 10%-ს, ანდა პროფესიულ ზღვარს (500 მბერ) და, საზოგადოდ, ნებისმიერისათვის, ვინც კი მუშაობს მაღალი ან ძალიან მაღალი რადიაციის ზონებში. რადიაციასთან მუშაობის დროს უსაფრთხოებისათვის ატარებენ ტყვიის წინსაფრებს, ხოლო მონიტორინგისათვის – სხეულის სამკერდე დოზიმეტრებს. ასევე ატარებენ დოზიმეტრულ ბეჭდებს თითებზე, სადაც ყველაზე დიდი დასხივებაა მოსალოდნელი. ორივე ტიპის დოზიმეტრის წესისამებრი მოხმარება უზრუნველყოფს რადიაციის სწორად დეტექტირებას.

რადიაციული დაბინძურება ხდება მაშინ, როდესაც რადიოაქტიული მასალა სითხის, მტვრის ან ფხვნილის სახით ხვდება ადამიანის კანთან, თმასთან ან ტანსაცმელთან კონტაქტში. რადიოაქტიული მასალით გარეგანად დაბინძურებული ადამიანები შეიძლება შინაგანადაც დაბინძურდნენ, თუ ეს მასალა შეაღწევს ადამიანის სხეულში. შინაგანი დაბინძურება ხდება, როცა ადამიანი ჩაისუნთქავს, დალევს ან გადაყლაპავს რადიოაქტიურ მასალას. აღსანიშნავია, რომ რადიაციის ქვეშ მყოფი ადამიანი სულაც არაა სავალდებულო იყოს დაბინძურებული რადიოაქტიური მასალითაც. პირიქით კი, რადიაციულად დაბინძურებული ადამიანი აუცილებლად გამოყოფს რადიაციას სხეულში ან სხეულზე არსებული რადიოაქტიული მასალიდან.

რადიაციასთან მომუშავე პირს შეუძლია აკონტროლოს და შეზღუდოს ექსპოზიცია დროის, მანძილისა და სპეციალური დამცავების გამოყენებით. რადიაციის წყაროსთან ყოფნის დროის შემცირებით მომუშავე პერსონალის მიერ მიღებული დოზა შემცირდება ამ დროის პროპორციულად. ექსპოზიციის სიჩქარე მცირდება რადიაციის წყაროდან მანძილის კვადრატის უკუპროპორციულად. თუ პროცედურის დროს რაიმე პრობლემა წარმოიშვება, პიროვნება არ უნდა შეჩერდეს რადიაციული წყაროს მახლობლად. ის ან თავად უნდა განერიდოს რადიაციის წყაროს ანდა შეინახოს ის უსაფრთხო ადგილას, თუკი ეს შესაძლებელია. ექსპოზიციის კონტროლი აგრეთვე ეფუძნება რადიაციული ფარების, ავტომატურად ჩაკეტვის მოწყობილობებისა და ადგილზე რადიაციული მონიტორინგის ინსტრუმენტების გამოყენებას. დროებითი ან პორტატული ფარების გარდა, ამ ტიპის დაცვა ჩვეულებრივ ჩაშენებულია ობიექტებში.

რაც უფრო სქელია დამცავი ფარი, მით უფრო მეტ რადიაციას შთანთქმავს ის. რაც შეეხება ფარის მასალას, ტყვია და ბეტონი არის ყველაზე გავრცელებული რენტგენისა და გამა-გამოსხივების წინააღმდეგ გამოსაყენებლად გამოიხეილი ფარების დასამზადებლად. ისინი ეფექტურად ბლოკავენ რადიაციის სხივს. რენტგენის ოთახების კედლები ტყვიითაა დაფარული, რათა შემცირდეს რადიაცია კედლის მეორე მხარეს. ტყვიის წინსაფრები, ფარისებრი ჯირკვლის ტყვიის ფარები და ტყვიის ხელთათმანები ჩვეულებრივ გამოიყენება სხეულის ცალკეული ნაწილების დასაცავად დიაგნოსტიკური რენტგენოგრაფიისა და პორტატული რენტგენის აპარატებთან მუშაობისას. ტყვიის აგურები, ფლაკონები, შპრიცის ფარები და სხვა ხელსაწყოები გამოიყენება რადიაციის ზემოქმედების შესამცირებლად ბირთვული მედიცინისა და რადიაციული ონკოლოგიის განყოფილებებში.

დაბოლოს, მოკლედ დავახასიათოთ სამედიცინო პერსონალის იმ წევრების ძირითადი მოვალეობები, რომლებიც უშუალოდ არიან პასუხისმგებელი რადიაციულ მონიტორინგსა და უსაფრთხოებაზე.

– **სამედიცინო (ჯანმრთელობის დაცვის) ფიზიკოსების** სტაფი მართავს რადიაციული უსაფრთხოების პროგრამას საავადმყოფოს გარემოში. ყველა ისინი ანგარიშვალდებული არიან რადიაციული უსაფრთხოების ოფიცრის წინაშე.

– **ბირთვული მედიცინის ფიზიკოსი** – ესაა კვალიფიციური ექსპერტი, რომელიც მონიტორინგს უწევს სამედიცინო ექსპოზიციის ოპტიმიზებას, კლინიკური დოზიმეტრიისა და ხარისხის კონტროლის ჩათვლით; გასცემს რჩევებსა და რეკომენდაციებს რადიაციულ დაცვასთან დაკავშირებულ საკითხებზე. ამ მოთხოვნებს უნდა აკმაყოფილებდეს სამედიცინო ფიზიკოსი სპეციალური გამოცდილებით ბირთვულ მედიცინაში. ბირთვული მედიცინის ფიზიკოსი მჭიდროდ თანამშრომლობს ბირთვული მედიცინის ტექნიკოსთან კლინიკური კვლევების ოპტიმიზაციაში გამოსახულების მიღების, ანალიზის, დისპლეიზე გამოტანისა და აღჭურვილობის ხარისხის კონტროლზე მუდმივი ზედამხედველობის გზით.

– **რადიაციული უსაფრთხოების ოფიცერს** პასუხისმგებელი პირი გადასცემს რადიაციული დაცვის მოვალეობებს. მას უნდა ჰქონდეს საკმარისი პროფესიული და / ან ტექნიკური მომზადება მოცემულ სამკურნალო დაწესებულებაში რადიაციული უსაფრთხოების საკითხებზე ზედამხედველობისა და შესაბამისი რჩევებისა და რეკომენდაციების გასაცემად. მან უნდა უზრუნველყოს პასუხისმგებელი პირის ინფორმირებულობა ცენტრში რადიაციული უსაფრთხოების მდგომარეობის თაობაზე.

წინამდებარე სტატია მიზნად ისახავს მაიონებელი გამოსხივების წყაროებთან მომუშავე ჯანდაცვის პერსონალის დასხივების დადგენას კონკრეტულ სამედიცინო დაწესებულებაში მაიონებელი გამოსხივების რისკების თავიდან აცილებისა და რადიაციული უსაფრთხოების უზრუნველყოფის დონის შეფასების მიზნით. რამდენადაც ჩვენთვისაა ცნობილი, საქართველოში ასეთი კვლევა ჯერ არ ჩატარებულა.

2. ლიტერატურული მიმოხილვა – რადიაციული უსაფრთხოების მონიტორინგი სამედიცინო დაწესებულებებში

სამედიცინო დაწესებულების რადიოლოგიური პერსონალის მიერ აუცილებლად დასაცავი რადიაციული უსაფრთხოების ძირითადი წესები დეტალურად არის ჩამოყალიბებული წიგნში [1], რომელიც წარმოადგენს ამ მიმართულების ერთერთ უახლეს გამოცემას.

სამედიცინო პერსონალის რადიაციული უსაფრთხოების საკვანძო საკითხების საკმაოდ დეტალური ანალიზი მოცემულია სტატიაში [2]. კერძოდ აღნიშნულია, რომ მთელ მსოფლიოში რენტგენული გამოსახულების გამოყენების მუდმივი ზრდა გავლენას ახდენს სამედიცინო პერსონალის რადიაციული დაცვის შედეგებზე. ერთი შეხედვით, გაზრდილი მოხმარების დიდი ნაწილი შეიძლება წარმოვიდგინოთ, როგორც უბრალოდ დატვირთვის პრობლემა, ყოვლგვარი ახალი გამოწვევების გარეშე. თუმცა, ახალმა ტექნოლოგიურმა მიღწევებმა და ტექნიკის განვითარებამ გამოიწვია იმგვარი რენტგენული პროცედურების რაოდენობის ზრდა, სადაც სამედიცინო პერსონალს სჭირდება ფიზიკური კონტაქტი პაციენტთან რადიაციული ზემოქმედების პირობებში. ბევრი ასეთი პროცედურის სირთულე მდგომარეობს იმაში, რომ საკმაოდ დიდია პროფესიული ექსპოზიცია და უნდა იქნას შესაბამისი ზომები მიღებული, რათა დავრწმუნდეთ, რომ პროფესიული ექსპოზიციის დონე იმდენად დაბალია, რამდენადაც ეს შესაძლებელია. მაგალითად, მომავალში თუ დაიწევს თვალის ლინზის დასხივების ზღვრული დოზა, საჭირო გახდება თვალის დამცავების გამოყენება. განათლება და სწავლება რადიაციულ დაცვაში კონკრეტულ სიტუაციებთან მიმართებით, გეგმიური სამუშაო პროცედურების ჩატარება, შესაბამისი დამცავი ხელსაწყოების ხელმისაწვდომობა და გამოყენება და მონიტორინგის ეფექტური პროგრამა – ეს ყველა

აუცილებელი კომპონენტია იმის უზრუნველსაყოფად, რომ სამედიცინო პერსონალი რენტგენული გამოსხივებისაგან ადეკვატურად და სათანადოდ იქნება დაცული. ქვემოთ, სწორედ ამ სტატიაზე დაყრდნობით გადმოვცემთ სამედიცინო პერსონალის რენტგენული გამოსხივებისაგან დაცვის პრობლემის არსს.

როგორც აღინიშნა, მსოფლიოში სამედიცინო მიზნით რადიაციის გამოყენება განუხრელად იზრდება. გაერთიანებული ერების ორგანიზაციის ატომური რადიაციის ეფექტების სამეცნიერო კომიტეტის – გაერო არესკ (United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation – UNSCEAR) შეფასებით, მსოფლიოში წელიწადში დაახლოებით 4 მლრდ რენტგენოლოგიური გამოკვლევა ტარდება. ყველა ეს პროცედურა უნდა შესრულდეს სამედიცინო პერსონალის მიერ პოტენციური თანმხლები პროფესიული რადიაციული ზემოქმედების პირობებში. აქვს თუ არა გავლენა რენტგენის გამოსახულებებზე მზარდ მოთხოვნას პერსონალის რადიაციულად დაცულობაზე? შეიძლება რენტგენოსკოპიის მზარდი გამოყენება ჩაითვალოს უბრალოდ სამუშაო დატვირთვის პრობლემად, რაიმე ახალი განსაკუთრებული გამოწვევების გარეშე? ამ კითხვებზე პასუხის გაცემისას მხედველობაშია მისაღები, რომ არსებობს რამდენიმე ისეთი ტიპის რენტგენული გამოსახულება, რომელთა მიღების პროცედურაც მოითხოვს პერსონალის პაციენტთან ახლოს ყოფნას. და სწორედ ეს პროცედურები წარმოადგენენ გამოწვევას სამედიცინო პერსონალის სათანადო რადიაციული დაცვით უზრუნველყოფისათვის.

ტერმინი „რენტგენული გამოსახულება“ აქ და ქვემოთ გამოიყენება როგორც დიაგნოსტიკური რადიოლოგიის, ისევე გამოსახულებით მართვადი ინტერვენციული პროცედურების აღსანიშნად. პროფესიული რადიაციული დაცვა მიიღწევა რადიოლოგიური დაცვის საერთაშორისო კომისიის – რდსკ (International Commission on Radiological Protection – ICRP) სამი პრინციპის

- იუსტირება
- ოპტიმიზება
- დოზის შეზღუდვა

გამოყენებით. პრაქტიკაში. რენტგენული გამოსახულების მიღებისას, სამედიცინო პერსონალისათვის რადიაციული დაცვა წარმოადგენს ოპტიმიზებასა და დოზის შეზღუდვას. ეს უკანასკნელი, სავარაუდოდ, უფრო მეტად მნიშვნელოვანი ფაქტორია. თუმცა, უნდა ვაღიაროთ, რომ იუსტირების პრინციპის მკაცრად დაცვის ნაკლებობა იწვევს არასაჭირო რენტგენოლოგიური გამოკვლევების მნიშვნელოვან რაოდენობას და ესეც ზრდის პროფესიულ დასხივებას.

აქ ვერ გადმოვცემთ სამედიცინო პერსონალის რადიაციული დაცვის ყველა ასპექტს. ამის ნაცვლად, ყურადღებას ძირითადად გავამახვილებთ პროფესიული რადიაციული დაცვის ისტორიულად არსებულ გამოწვევებზე, მათ შორის, იმ ფაქტორების მოკლე განხილვაზე, რომლებიც განსაზღვრავენ პროფესიული ექსპოზიციის დონეს რენტგენული გამოსახულების მიღების დროს.

და მაინც რა განსაზღვრავს პროფესიული ექსპოზიციის დონეს რენტგენული გამოსახულების მიღების პროცესში? ამ კითხვაზე პასუხის გაცემას ართულებს ის გარემოება, რომ რენტგენული გამოსახულების მიღების პროცედურებთან დაკავშირებული პროფესიული ექსპოზიციის დონე ძალზე ცვალებადია და მერყეობს პოტენციურად უმნიშვნელოდან, როგორიცაა გულმკერდის მარტივი რენტგენოსკოპია, კომპლექსურ ინტერვენციულ შემთხვევებამდე. რა არის ამის მიზეზი?

პროფესიული თვალსაზრისით, რადიაციული ზემოქმედების ორი „წყარო“ არსებობს. ცხადია, რენტგენის მილაკი არის რადიაციის ერთადერთი ნამდვილი წყარო. მაგრამ პრაქტიკაში ძალიან ცოტა უნდა იყოს სიტუაციები, როდესაც პერსონალი უშუალოდ პირველადი სხივის ზემოქმედების ქვეშ ხვდება. რჩება სხვა „წყარო“ პაციენტის სახით: პირველადი სხივის ურთიერთქმედება პაციენტის სხეულის ნაწილთან წარმოქმნის ყველა მიმართულებით განბნეულ რადიაციას. ასე რომ, უმეტეს შემთხვევაში პროფესიული ექსპოზიციის მთავარი განმსაზღვრელია პერსონალის სიახლოვე პაციენტთან მისი ექსპოზიციის დროს. გარდა ამისა, განბნევის დონე დიდწილად განპირობებულია პაციენტისათვის მიწოდებული დოზით. აქედან გამომდინარეობს მნიშვნელოვანი დასკვნა, რომ პაციენტისათვის დოზის შემცირება საჭირო სამედიცინო შედეგის მისაღწევად აუცილებელ მინიმუმამდე იმავდროულად ამცირებს პოტენციურ პროფესიულ ექსპოზიციასაც. საერთოდაც სასარგებლო პრინციპია ის, რომ თუ პერსონალი ზრუნავს პაციენტზე, ეს ნიშნავს, რომ ისინი იმავდროულად ზრუნავენ საკუთარი პროფესიული ექსპოზიციის შემცირებაზეც.

ბევრ შემთხვევაში, როგორცაა რადიოგრაფია, მამოგრაფია და ზოგადი კომპიუტერული ტომოგრაფია, არ არის საჭირო პერსონალი პაციენტთან ფიზიკურად ახლოს იმყოფებოდეს. ეს გარემოება ორგვარად უწყობს ხელს კარგ პროფესიულ რადიაციულ დაცვას. პირველი, პაციენტისაგან შორს ყოფნა განბნეული რადიაციის პერსონალამდე მიღწევის შანსს ამცირებს. საქმე ისაა, რომ პაციენტისაგან, როგორც წყაროსაგან, გამოსხივებული რადიაციის ინტენსიურობა მანძილის მიხედვით შებრუნებული კვადრატის კანონით იკლებს. მაგალითად, მანძილის ორჯერ გაზრდისას რადიაციის ინტენსიურობა ოთხჯერ შემცირდება. მეორე ფაქტორი კი ისაა, რომ პაციენტსა და პერსონალს შორის შესაძლებელია სტრუქტურული ფარების განთავსება. მაგალითად, ფარი შეიძლება დამონტაჟდეს საკონტროლო ოთახის ბარიერის კედელსა და ფანჯარაში, რაც გამოიწვევს პერსონალისათვის დასხივების დოზის შემცირებას. ოთახის შესაბამისი დიზაინი სპეციალური, რადიაციული დაცვის ექსპერტის მიერ შემოწმებული, დამცავებით უნდა უზრუნველყოფდეს იმას, რომ პროფესიული ექსპოზიცია არსებითად ნულოვანი იყოს.

თუმცა, არსებობს რამდენიმე ისეთი სიტუაცია, როგორცაა, მაგალითად, ფლუოროსკოპიული გამოკვლევები ანდა გამოსახულების გამოყენებით მართული ინტერვენციული პროცედურები, როდესაც აუცილებელია პაციენტთან ახლო ფიზიკური კონტაქტი რადიაციის არსებობის პირობებში. ასეთ შემთხვევებში მანძილის ზრდა ანდა სტრუქტურული დაცვა აღარ არის გამოსავალი. რა შეიძლება გაკეთდეს ამ პერსონალისათვის? დასხივება შეიძლება შესუსტდეს დამცავი ტანსაცმლით, რომელსაც ატარებს პერსონალი – წინსაფრები, სათვალეები და ფარისებრი ჯირკვლის ფარები; ასევე – დამცავი ხელსაწყოებით, როგორცაა ჭერზე შეკიდული ან მაგიდაზე დამონტაჟებული დამცავი ეკრანები. დამცავი ფარდები ან მოძრავი ეკრანები შეიძლება განთავსდეს პაციენტსა და პერსონალს შორის. ტყვიის ფენის ეკვივალენტური შთანთქმის უნარიანობიდან და რენტგენის სხივების ენერგიიდან გამომდინარე, წინსაფარი შთანთქავს განბნეული გამოსხივების 90%-ს ან უფრო მეტსაც.

დამცავი ფარის კონსტრუქციები სხვადასხვანაირია, დაწყებული უბრალოდ სხეულის მხოლოდ წინა ნაწილის ფარიდან და დამთავრებული მთელი სხეულის დამცავით. ეს ხერხი მხოლოდ მაშინ გამოიყენება, თუ პერსონალს ხშირად უწევს რადიაციის წყაროსთან ახლო კონტაქტი. ჭერზე დაკიდებულ დამცავ ეკრანებს შეუძლიათ უზრუნველყონ მნიშვნელოვანი დაცვა. მაგრამ მათი ეფექტურობა

დამოკიდებულია განლაგების სისწორეზე. ასეთი ეკრანები იცავს სხეულის მხოლოდ ნაწილს (როგორც წესი, სხეულის ზედა ნაწილს – თავსა და თვალებს) და მათი გამოყენება დამატებითია დამცავი ტანსაცმლის ტარების მიმართ. ზოგჯერ დამცავი ეკრანის განლაგება შეუძლებელია კლინიკური მიზეზების გამო. მაგიდაზე დამონტაჟებული დამცავი ფარდები ასევე უზრუნველყოფენ დამატებით დაცვას, როგორც წესი, სხეულის ქვედა ნაწილისა და ფეხებისათვის. კომპლექსური გამოსახულებით მართვადი ინტერვენციული პროცედურების კიდევ ერთი ვარიანტია პაციენტის ერთჯერადი დამცავი ფარდების გამოყენება. ეს არის ფარდები, რომლებიც თავსდება პაციენტზე საოპერაციო ადგილის მომზადების შემდეგ.

ვინაიდან თვალის ბროლი ძალიან მგრძნობიარეა რადიაციის მიმართ, პაციენტთან ახლოს მომუშავე პირებისთვის თვალების მიერ მიღებული დასხივების დოზა შეიძლება გახდეს დაუშვებლად მაღალი. დამცავი სათვალეების, განსაკუთრებით კი გვერდითი დამცავი სათვალეების ტარებამ შეიძლება შეამციროს ეს დოზა 90%-ით. მაქსიმალური ეფექტურობის მისაღწევად კი რეკომენდებულია მაჩვენებელი მონიტორის განთავსება, რათა დავრწმუნდეთ თვალის დამცავის ეფექტურობაში. არსებულ მეცნიერულ არგუმენტაციაზე დაყრდნობით, სავარაუდოდ, თვალების დაცვის ზომებს მომავალში მეტი ყურადღება მიექცევა და თვალის ბროლისათვის ამჟამად დადგენილი ზღვრული დოზა შემცირდება.

არის სიტუაციები, რომლებიც ჩვეულებრივ ასოცირდება ისეთი გამოსახულების გამოყენებით მართულ ინტერვენციულ პროცედურებთან, როდესაც ოპერატორის ხელები შეიძლება უნებურად მოხვდეს რენტგენის პირველად სხივში. ამ დროს, დამცავი ხელთათმანების გამოყენება შეიძლება იყოს რეკომენდებული. მაგრამ ასეთი ხელთათმანები შეიძლება აღმოჩნდეს არაპროდუქტიული, რადგანაც მათი მოხვედრა პირველადი სხივის არეში იწვევს რადიაციის დოზის სიჩქარის ავტომატურ ზრდას, რაც აკომპენსირებს მათ დამცავ მნიშვნელობას. ხელთათმანებმა ასევე შეიძლება შეანელონ პროცედურა და გამოიწვიონ უსაფრთხოების ცრუ შეგრძნება. ბევრად უმჯობესია პერსონალის იმგვარი მომზადება, რათა შორს დაიჭირონ საკუთარი ხელები პირველადი სხივიდან. იმის უზრუნველყოფა, რომ რენტგენის მილაკი განთავსებული იყოს მაგიდის ქვემოთ, წარმოადგენს საუკეთესო დაცვას, როდესაც სამედიცინო პერსონალის ხელები ახლოს უნდა იყოს რადიაციის წყაროსთან. საქმე ისაა, რომ პირველადი სხივი სუსტდება პაციენტის სხეულში გავლის შემდეგ.

იმის გამო, რომ რადიოლოგიური დატვირთვა საკმაოდ განსხვავებულია სხვადასხვა სპეციალისტისათვის, აუცილებელი დამცავი საშუალებები ყოველ კონკრეტულ შემთხვევაში უნდა იყოს მითითებული სამედიცინო ფიზიკოსის ანდა რადიაციული დაცვის ექსპერტის მიერ. მაგალითად, კარდიოლოგიურ ლაბორატორიაში მაღალი დატვირთვის მქონე პერსონალმა უნდა გამოიყენოს ყველა ზემოთ აღწერილი დამცავი ხელსაწყო, ხოლო ორთოპედიულ კომპლექსში მყოფ პერსონალს შეიძლება დასჭირდეს მხოლოდ უბრალო დამცავი წინსაფარი.

ბევრმა ფაქტორმა შეიძლება მოახდინოს გავლენა ფლუოროსკოპიულ გამოკვლევებზე და გამოსახულების გამოყენებით მართულ ინტერვენციულ პროცედურებზე და, შესაბამისად, როგორც პაციენტის მიერ მიღებულ დასხივების დოზაზე, ისე – პროფესიულ ექსპოზიციაზე. ამიტომ აუცილებელია, რომ პერსონალს, რომელიც ახორციელებს ასეთ პროცედურებს, გავლილი ჰქონდეს ეფექტური თრეინინგი რადიაციულ დაცვაში: მათ გააზრებული უნდა ჰქონდეთ აღნიშნული ფაქტორების გავლენა. ამ პროცედურების პოტენციური პროფესიული ზემოქმედების

ფართო ცვალებადობის გამო ასევე მნიშვნელოვანია, რომ პირადი მონიტორინგი განხორციელდეს მუდმივად და მართებულად.

რენტგენოგრაფიის და, მათ შორის, მამოგრაფიის სფეროში ტრადიციული – ფირზე დაფუძნებული ტექნოლოგიის ჩანაცვლებამ ციფრული სისტემებით პაციენტის დოზები ძირითადად უცვლელი დატოვა, მაგრამ პაციენტის გამჭვირვალობა ვიზუალიზაციის ოთახში გაზარდა. საერთო ჯამში კი პროფესიული რადიაციული დაცვაზე გავლენა მინიმალური იყო.

კომპიუტერული ტომოგრაფიის დროს მრავალი დეტექტორის სკანერები გამოიყენება. კვლავ იმისდა მიხედვით, თუ რამდენად კარგადაა ოპტიმიზებული ვიზუალიზაციის პროტოკოლები, პაციენტის დოზები ძირითადად მსგავსია მათი „ერთფენიანი“ წინამორბედებისა. არსებული ტენდენციით, სავარაუდოდ, შემცირდება პაციენტის დოზები, რადგან მწარმოებლები აგრძელებენ დოზის დაზოგვის ახალი ფუნქციების დანერგვას. ახლა გამოსახულების მიღება ბევრად უფრო სწრაფია და კომპიუტერული ტომოგრაფიის გამოყენებაც იზრდება, რაც განაპირობებს შესაბამისი დიაგნოსტიკური ოთახის უფრო მეტ დატვირთვას. ეს კი, თავის მხრივ, იწვევს სტრუქტურული ფარების რაოდენობის გაზრდას პროფესიული რადიაციული დაცვის დასაშვები სტანდარტების შესანარჩუნებლად.

ახალმა ტექნოლოგიებმა და ტექნიკამ რამდენიმე შემთხვევაში მოგვცა კომპლექსური დიაგნოსტიკური და ინტერვენციული პროცედურების განხორციელების შესაძლებლობა უფრო სარისკო ქირურგიული ჩარევების თავიდან აცილების უპირატესობით. მაგრამ ზოგი ასეთი პროცედურა წარმოადგენს გამოწვევას სამედიცინო პერსონალის რადიაციული დაცვისათვის.

CT-ფლუოროსკოპია ხელს უწყობს ბიოფსიის ჩატარებას რეალურ დროში ტომოგრაფიული სურათების წარმოქმნით, რათა უკეთ წარიმართოს ინტერვენცია. თუმცა, რადგანაც ინტერვენციონისტი პაციენტთან ძალიან ახლოს იმყოფება, არსებობს მის ხელებზე პირველადი სხივის მოქმედების პოტენციური შესაძლებლობა. ასე მაგალითად, დაფიქსირებულია ხელის მიერ მიღებული დოზა 0.6 მზვ-მდე მხოლოდ 20 წმ ხანგრძლივობის პროცედურისათვის.

ინტერვენციულ რადიოლოგიაში ან კარდიოლოგიაში მთავარი ოპერატორები ძალიან ახლოს რჩებიან პაციენტის მაგიდასთან, სადაც განბნეული გამოსხივების ინტენსიურობა შეიძლება იყოს ძალიან მაღალი. მაგალითად, კარდიოლოგიურ პროცედურაში, როდესაც რენტგენის მილაკი მაგიდის ქვეშ დგას, ოპერატორის პოზიციაზე განბნეული რადიაციის დოზის სიხშირე მის თავიდან ფეხებამდე შეიძლება მერყეობდეს დაახლოებით 0.5-დან 10 მზვ/სთ-მდე. ადვილი მისახვედრია, რომ ამ პირობებში კუმულატიურმა დოზამ შეიძლება გადააჭარბოს ზღვრულ დოზას და მიაღწიოს ასობით მზვ-ს წელიწადში, თუკი არ იქნება მიღებული დამატებითი დამცავი ზომები. ისინი უფრო ვრცლად არის აღწერილი ინტერვენციული რადიოლოგიის შემთხვევაში ევროპის კარდიოვასკულარული და ინტერვენციული რადიოლოგიის საზოგადოებისა – ეკვირს და ინტერვენციული რადიოლოგიის საზოგადოების – ირს მიერ პროფესიული რადიაციული დაცვის შესახებ გამოქვეყნებულ გაიდლაინებში.

დღეს ბევრი ფლუოროსკოპიით მართული პროცედურა ტარდება რადიოლოგიის განყოფილებების გარეთ, მობილური C-arm ან O-arm-ის გამოყენებით, მაგალითად, ორთოპედიულ, გასტროენტეროლოგიურ, უროლოგიურ და სისხლძარღვთა საოპერაციოებში. ამ პროცედურებში რადიაციის გამოყენება შეიძლება მერყეობდეს დიაპაზონში ფლუოროსკოპიის ძალიან მოკლე დროიდან ანუ < 0.5 წთ ტიპური

ორთოპედიული პროცედურისათვის ძალიან ხანგრძლივ პერიოდამდე, როგორცაა 60 – 90 წთ აორტის ანევრიზმის მკურნალობისას.

რადიაციული დაცვის პროგრამა – რდპ (Radiation Protection Programme – RPP) წარმოადგენს სამედიცინო პერსონალის ეფექტური პროფესიული რადიაციული დაცვის განხორციელების ერთ-ერთ ძირითად საშუალებას შესაბამისი მენეჯმენტის სტრუქტურების მიერ პოლიტიკის, პროცედურებისა და ორგანიზაციული ღონისძიებების გატარებით. რენტგენული გამოსახულების მიღებაზე მომუშავე სამედიცინო პერსონალისათვის შესაბამისი თემებია: პერსონალის მიერ ადგილობრივი წესებისა და პროცედურების დაცვის საჭიროება, პერსონალური დამცავი აღჭურვილობის უზრუნველყოფის ღონისძიებები, რადიაციული დაცვის შესახებ განათლებისა და ტრენინგის პროგრამა, ინდივიდუალური მონიტორინგის ღონისძიებები და მეთოდები. რდპ-ის მოქმედება პერიოდულად განიხილება და ტარდება მისი აუდიტი.

განათლება და ტრენინგები რადიაციულ დაცვაში ეფუძნება რადიაციული დაცვის პრაქტიკაში განხორციელებას. ქვეყნების უმეტესობას დაწესებული აქვს მარეგულირებელი მოთხოვნები ტრენინგებისათვის. რენტგენული გამოსახულების მიღებისას, პერსონალს ესაჭიროება ტრენინგი არამხოლოდ პროფესიული რადიაციული დაცვის სფეროში, არამედ – პაციენტის რადიაციული დაცვის საკითხებშიც, რადგან, როგორც აღინიშნა, ამ უკანასკნელს შეუძლია საგრძნობი უკუგავლენა მოახდინოს პროფესიულ ექსპოზიციაზე.

გამოქვეყნებულია, მაგალითად, ევროკომისიის სახელმძღვანელოები იმის თაობაზე, თუ რას უნდა მოიცავდეს სამედიცინო პერსონალის ტრენინგი. ამგვარი ტრენინგის რამდენიმე რესურსი თავისუფლად არის ხელმისაწვდომი. მათ შორისაა ატომური ენერგიის საერთაშორისო სააგენტოს – აესს (International Atomic Energy Agency – IAEA) მასალები დიაგნოსტიკური და ინტერვენციული რადიოლოგიისა და კარდიოლოგიისათვის და ინსტრუმენტი: მულტიმედია და ინტერვენციულ რადიოლოგიაში აუდოვიზუალური რადიაციული დაცვის ტრენინგი – მირარდთ (Multimedia and Audiovisual Radiation Protection Training in Interventional Radiology – MARTIR), რომელიც განსაკუთრებით სასარგებლოა დისტანციური სწავლების მიზნებისათვის. აღნიშნული მიზეზების გამო გადაწყვეტია, რომ რადიაციული დაცვის სწავლების პროგრამები გაიაროს იმ პერსონალმაც, რომელიც იმყოფება რადიოლოგიის განყოფილების გარეთ, მაგრამ ჩართულია რენტგენოლოგიური გამოსახულების მიღების პროცედურებში.

რენტგენოგრაფიაში აუცილებელია პროფესიული ექსპოზიციის მონიტორინგი, ვინაიდან პროფესიული ექსპოზიცია დასხივების დოზათა შეზღუდვებს ექვემდებარება, როგორც ეს ნაჩვენებია **ცხრილში 1**. ეს ზღვრული დოზები დადგენილია იმის უზრუნველსაყოფად, რომ პროფესიული რადიაციული ზემოქმედებისაგან გამოწვეული რისკები არ იყოს მიუღებელი. ეფექტური დოზის სახით გამოხატული დოზის შეზღუდვა ეხება კიბოს და მემკვიდრეობით ეფექტებს, ხოლო დოზის (ეკვივალენტური დოზის აზრით) სხვა შეზღუდვები ემსახურება რადიაციული ეფექტების თავიდან აცილებას კონკრეტულ ცოცხალ ქსოვილებში ანდა სხეულის კონკრეტულ უბნებზე. დაცვის ოპტიმიზების პრინციპის გამოყენებამ უნდა უზრუნველყოს, რომ სამედიცინო პერსონალის პროფესიული დოზები რენტგენული გამოსახულების მიღებისას იყოს ისეთივე დაბალი, როგორც გონივრულად მიღწევადი, და, როგორც წესი, დოზის ზღვრულ მნიშვნელობებზე – ბევრად დაბალი.

**ცხრილი 1. რეკომენდებული ზღვრული დოზები პროფესიული
ექსპოზიციისათვის რენტგენის გამოსახულების მიღებისას
(ადაპტირებულია რდსკ-ის რეკომენდაციებიდან).**

დოზის რაოდენობა	ზღვრული პროფესიული დოზა ^ა
ეფექტური დოზა	20 მზვ/წ საშუალოდ ყოველ 5 მომდევნო წელიწადში (ანუ 100 მზვ 5 წელიწადში და 50 მზვ ნებისმიერ წელიწადში)
ეკვივალენტური დოზა: თვალის ბროლი ^ბ	150 მზვ/წ
კანი ^ბ	500 მზვ/წ
კიდურები	500 მზვ/წ

^ა ეროვნულ რეგულაციებში შეიძლება განსხვავებული ზღვრული დოზები იყოს მითითებული.

^ბ ეს ზღვარი განიხილება რდსკ-ის სამუშაო ჯგუფის მიერ.

^გ გასაშუალოებული კანის ყველაზე მაღალი დასხივების უბნის 1 სმ²-ზე.

ინდივიდუალური მონიტორინგის მიზანია რადიაციული დაცვის ეფექტურობის შეფასება და უსაფრთხო სამუშაო პირობების შექმნის ხელშეწყობა ეკვივალენტური და ეფექტური დოზებისა და რადიოაქტიური დაბინძურების ეკვივალენტური დოზის სიმძლავრის რეგულარული გაზომვისა და შედეგების შეფასების მონაცემების გამოყენების გზით.

გარდა ამისა, რეგულარული განხილვის გზით ინდივიდუალური მონიტორინგის შედეგები გამოიყენება ოპტიმიზების სტრატეგიების ეფექტურობის შესაფასებლად. ყოველთვისაა იმედი, რომ მონიტორინგის შედეგები დაადასტურებს კარგი პრაქტიკის არსებობას. ეფექტური და ეკვივალენტური დოზების შეფასება შეიძლება ჩატარდეს აკრედიტებული ინდივიდუალური მონიტორინგის სერვისის მიერ სათანადოდ შექმნილი და კალიბრებული დოზიმეტრების გამოყენებით, რომელთაც სამედიცინო პერსონალი ატარებს რენტგენოლოგიური გამოსახულებების მიღების ამოცანების შესრულებისას.

მნიშვნელოვანია პერსონალური დოზიმეტრების სწორად ტარება. რენტგენული გამოსახულებების მიღებისას ეს შეიძლება გართულდეს, იმის მიხედვით, თუ რა როლს ასრულებს მონიტორინგის ქვეშ მყოფი პირი და მოიხმარს თუ არა იგი ყოველთვის ან თუნდაც ხანდახან დამცავ წინსაფრებს. თუ ჯანდაცვის მუშაკი, ჩვეულებრივ, შორს არის პაციენტისაგან და დაცულია ჩაშენებული ფარით, მაშინ, როგორც წესი, საკმარისია ერთი დოზიმეტრის ტარება სხეულის წინა მხარეს, მხრებსა და წელს შორის. თუმცა, თუ ის გამოსახულების მიღების დროს მუშაობს პაციენტთან ახლოს და ატარებს დამცავ წინსაფარს, მაშინ წინსაფრის ქვეშ მოთავსებული ერთი დოზიმეტრი უზრუნველყოფს სხეულის დაცულ ნაწილებზე ზემოქმედების კარგ შეფასებას, მაგრამ ვერ აფასებს რადიაციის ზემოქმედებას იმ ორგანოებზე, რომლებიც დამცავი წინსაფრის გარეთაა. ასეთ შემთხვევებში, რადგან თვალის მიერ მიღებული დოზა ხშირად ყველაზე მეტად შემამფოთებელია, რეკომენდებულია ორი დოზიმეტრის ტარება, ერთის წინსაფრის ქვეშ, ხოლო მეორისა – გარეთ, როგორც წესი, მხრის ან საყელს დონეზე. ორი დოზიმეტრის შედეგები შეიძლება გაერთიანდეს ეფექტური დოზის უკეთ შესაფასებლად, ასევე თვალის პარციალური დოზის დასადგენად.

ზოგიერთ შემთხვევაში რენტგენული გამოსახულების მიღების დროს შეიძლება ცალკე მოთხოვებოდეს თითებისა და ხელების მონიტორინგი. ამისათვის საჭიროა სპეციალური დოზიმეტრები, როგორიცაა ბეჭდის ან სამაჯურის დიზაინის

დოზიმეტრები. მნიშვნელოვანია დოზიმეტრის მოთავსება იმ პოზიციაზე, სადაც, სავარაუდოდ, დასხივების ყველაზე მაღალი დოზაა მოსალოდნელი. და ეს შეიძლება არც იყოს დომინანტური ხელი.

ინდივიდუალური მონიტორინგის ყველა შემთხვევაში უნდა იქნას მიღებული კონკრეტული რჩევა სამედიცინო ფიზიკოსის ან რადიაციული დაცვის ექსპერტისაგან. ინდივიდუალური მონიტორინგის ერთერთ პრაქტიკულ სირთულეს წარმოადგენს იმის უზრუნველყოფა, რომ მონიტორინგის ქვეშ მყოფი პერსონალი რეალურად ყოველთვის ატარებდეს დოზიმეტრებს რადიაციასთან მუშაობისას.

არასრული შესაბამისობა ნიშნავს, რომ პირზე პროფესიული რადიაციული ზემოქმედება არ არის შეფასებული და, თუ მონიტორინგთან ასეთი შეუსაბამობა ხშირია, მაშინ მთლიანი პროფესიული ჯგუფისთვისაც დოზები ვერ იქნება შეფასებული. რეალობა კი ის არის, რომ მედიცინის ბევრი მუშაკი, სხვადასხვა მიზეზთა გამო, ყოველთვის არ ატარებს დოზიმეტრს, მაგალითად, მარტივი დაუდევრობის გამო ანდა მონიტორინგის მიზანმიმართულად თავიდან აცილების მიზნით, რათა მისი შედეგები დარჩეს ადმინისტრაციული ან მარეგულირებელი გამოკვლევის ზღვარს ქვემოთ.

ინდივიდუალური დოზიმეტრიის განვითარება შეიძლება დაეხმაროს მონიტორინგთან შესაბამისობის საკითხის გადაჭრას. მაგალითად, ვითარდება ტექნოლოგია, რომელიც იყენებს პერსონალური ელექტრონული მონიტორინგის კომპაქტურ მოწყობილობებს, რომლებიც უსადენებოდ უკავშირდებიან საბაზო სადგურს. შესაძლებელია რამდენიმე ასეთი მოწყობილობით მონიტორინგი ერთდროულად განხორციელდეს. ასე რომ, კომპლექსური ვიზუალიზაციის პროცედურაში ჩართულ ყველა პირს შეუძლია რეალურ დროში აკონტროლოს საკუთარი დოზის სიდიდე და სიხშირე და გამოიყენოს ეს ინფორმაცია პრაქტიკის შესაცვლელად, თუკი ეს მოითხოვება, შედეგებიდან გამომდინარე.

მომავლის ტექნოლოგიამ შესაძლოა გააუქმოს პერსონალის მიერ დოზიმეტრების ან სხვა ამგვარი მოწყობილობების გამოყენების საჭიროება. შესაძლებელია, რომ რაიმე სივრცეში ადამიანთა ყოფნის მონიტორინგი რეალურ დროში განხორციელდეს და მათი პროფესიული ექსპოზიცია რეალურ დროში გამოითვალოს რენტგენული აღჭურვილობის რეალურ დროში ფუნქციონირებისა და მისი გამოყენების შესახებ ცოდნის გათვალისწინებით.

არსებობს პუბლიკაციების დიდი რაოდენობა, რომლებიც ასახავენ მიმდინარე პროფესიულ დოზებს სამედიცინო პერსონალისათვის, აგრეთვე, პროფესიულ დოზებს მოცემულ პროცედურაზე მოცემულ დაწესებულებაში რენტგენული გამოსახულების მიღებისას და სხვა ინფორმაციას, რომელთა მიხედვითაც აფასებენ სავარაუდო წლიურ დოზებს. გაერო არესკ, რომელიც წარმოადგენს ინფორმაციის ყოვლისმომცველ წყაროს პროფესიული დოზების შესახებ მთელ მსოფლიოში, თავის ერთ-ერთ წლიურ ანგარიშში ასკვნის, რომ როგორც ზოგადი, ისე – CT-რენტგენოგრაფების 80%-ზე მეტს არ მიუღია გაზომვადი დოზები, რაც ადასტურებს, რომ პერსონალისათვის, რომელიც დაცულია ჩაშენებული ფარებით, დოზები ძალიან დაბალია. ამ მოხსენებაში ისიცაა აღნიშნული, რომ მხოლოდ რამდენიმე ქვეყანას შეეძლო მიეწოდებინა მონაცემები, რომლებიც განასხვავებდნენ დიაგნოსტიკური რადიოლოგიისა და ინტერვენციული პროცედურების ტრადიციულ ტექნიკას ერთმანეთისაგან. ამ შეზღუდული მონაცემებიდან ჩვეულებრივი დიაგნოსტიკური რადიოლოგიისათვის მოხსენებული საშუალო წლიური ეფექტური დოზა იყო დაახლოებით 0.5 მზვ მონიტორინგის ქვეშ მყოფი პერსონალისათვის, ხოლო ინტერვენციული პროცედურებისათვის ის შეადგენდა

დაახლოებით 1.6 მზვ-ს. კერძოდ, კვლევამ 23 ქვეყნის მონაცემების გათვალისწინებით ინტერვენციული კარდიოლოგებისათვის აჩვენა საშუალო ეფექტური დოზა 0.7 მზვ.

თუკი შევაჯამებთ ყოველივე ზემოთ აღნიშნულს, დავასკვით, რომ რენტგენული გამოსახულებების მსოფლიო გამოყენების მუდმივი ზრდა ქმნის ახალ გამოწვევებს სამედიცინო პერსონალის პროფესიული რადიაციული დაცვისათვის. ტექნოლოგიების წინსვლამ და ტექნიკის განვითარებამ გამოიწვია ისეთი რენტგენული პროცედურების რაოდენობის ზრდა, სადაც სამედიცინო პერსონალმა უნდა შეინარჩუნოს მჭიდრო ფიზიკური კონტაქტი პაციენტთან რადიაციის ზემოქმედების პირობებში. მრავალი პროცედურის სირთულე ნიშნავს, რომ მნიშვნელოვანი პროფესიული დასხივების პოტენციური რისკი მაღალია და უნდა იქნას შესაბამისი ნაბიჯები გადადგმული, რათა დასხივების დოზა შემცირდეს მინიმუმამდე. აგრეთვე შეიძლება საჭირო გახდეს კონკრეტულად თვალის დაცვაზე დამატებითი ყურადღების გამახვილება, თუკი მომავალში განხორციელდება თვალის ბროლის დასხივების ზღვრული დასაშვები დოზის შემცირება. განათლება და თრეინინგი რადიაციულ დაცვაში როგორც კონკრეტულ სიტუაციებში, ასევე – გეგმიურ სამუშაო პროცედურებში, შესაბამისი დამცავი ხელსაწყოების ხელმისაწვდომობა და გამოყენება, მონიტორინგის ეფექტური პროგრამა – ყველა ეს აუცილებელი ელემენტია იმის უზრუნველსაყოფად, რომ სამედიცინო პერსონალი რენტგენული პროცედურებისათვის სათანადოდ იყოს მომზადებული.

სტატიაში [3] მოცემულია იმ თანამედროვე კვლევების სისტემური მიმოხილვა, რომლებიც ტარდება ჯანდაცვის სფეროს მუშაკების რადიაციული დაცვის მიმართულებით. ამგვარი კვლევები შემდეგ საკვანძო საკითხებს შეეხება:

- პერსონალის თეორიული ცოდნის დონე
- პერსონალის დამოკიდებულება პრობლემისადმი
- პერსონალის პრაქტიკული გამოცდილება
- პერსონალისათვის შემუშავებული კლინიკური რეკომენდაციები

მიმოხილვა გაკეთდა მონაცემთა სამი უმნიშვნელოვანესი საერთაშორისო ბაზაში – Web of Science, Pub Med და Scopus – არსებული სტატიების მიხედვით, რომლებიც აღნიშნულ თემატიკაზე 2000 – 2020 წლებში ინგლისურ ენაზე გამოქვეყნდა. სულ შესწავლილ იქნა 1848 გამოკვლევა. მათგან 41 კვლევა, რომლებიც ჩართული იყო დასკვნებში, ჯანდაცვის 11050 მუშაკზე ჩატარდა.

შედეგებმა აჩვენა, რომ კვლევათა უმეტესობაში მონაწილეთა ნახევარზე (50%-ზე) მეტს საშუალო განათლება ჰქონდა მიღებული. გარდა ამისა, მონაწილეთა 60% დადებით დამოკიდებულებას ავლენდა, თუმცა უმეტესწილად მათ რადიაციული დაცვის მხოლოდ საშუალო დონის პრაქტიკული გამოცდილება ჰქონდათ. სამედიცინო პერსონალის რადიაციული უსაფრთხოების სამივე ძირითადი კომპონენტის – ცოდნა, დამოკიდებულება და პრაქტიკა – დონის ამაღლებისაკენ მიმართული ყველაზე მნიშვნელოვან რეკომენდაციად ჯანდაცვისა და განათლების სფეროებში მოღვაწე პოლიტიკოსებისათვის ჩაითვალა რადიაციული დაცვის სტანდარტების ჩართვა შესაბამისი პროფილის სტუდენტთა მომზადების სასწავლო გეგმებში. აქ იგულისხმება არამხოლოდ საგანმანათლებლო პროგრამები, არამედ – კლინიკებში სტაჟირებაც.

სტატიაში [4] ერთი სასწავლო-კვლევითი საავადმყოფოს, კერძოდ, სტამბოლის საუნივერსიტეტო ჰოსპიტლის მაგალითზე შეფასებულია ჯანდაცვის სფეროს მუშაკების გათვითცნობიერებულობა რადიაციული უსაფრთხოების საკითხებში. ეს კვლევა ჩატარდა რადიაციული უსაფრთხოების შესახებ შესაბამისი პერსონალის ცოდნის, დამოკიდებულებისა და ქცევის დასადგენად.

ცხრილი 2. სტამბოლის საუნივერსიტეტო ჰოსპიტლის ჯანდაცვის პროფესიონალების გამოკითხვით დადგენილი კავშირი მათ წლიურ ფლუოროსკოპიულ ექსპოზიციასა და დემოგრაფიულ მონაცემებს შორის.

		სხივდებოდით ფლუოროსკოპიულად ბოლო ერთი წლის განმავლობაში?			
		დიახ		არა	
		რაოდენობა	%	რაოდენობა	%
ასაკი	18 – 30	40	87.0	6	13.0
	31 – 40	30	88.2	4	11.8
	> 40	19	90.5	2	9.5
სქესი	მდედრობითი	50	84.7	9	15.3
	მამრობითი	39	92.9	3	7.1
განათლება	საშუალო	12	85.7	2	14.3
	ექთანი	10	62.5	6	37.5
	ბაკალავრი	37	92.5	3	7.5
	მაგისტრი	30	96.8	1	3.2
სამუშაო წელი	0 – 5	38	80.9	9	19.1
	6 – 10	16	100.0	0	0.0
	11 – 15	16	88.9	2	11.1
	> 15	19	95.0	1	5.0
განყოფილება, სადაც მუშაობს	საოპერაციო	67	97.1	2	2.9
	ენდოსკოპია	5	100.0	0	0.0
	რადიოლოგია	17	63.0	10	37.0
რადიოლოგიაში მუშაობის წლები	0 – 5	60	85.7	10	14.3
	6 – 10	7	100	0	0.0
	> 11	22	91.7	2	8.3
თანამდებობა	ექიმი	28	96.6	1	3.4
	მომვლელი	46	97.9	1	2.1
	დამხმარე პერსონალი	9	64.3	5	35.7
	რადიოლოგიის ტექნიკოსი	6	54.5	5	45.5

20 პუნქტიან კითხვარს უპასუხა 101 პირმა, რომლებიც მუშაობენ რადიაციის წყაროსთან საოპერაციო, ენდოსკოპიის ანდა რადიოლოგიის განყოფილებებში. მიღებული მონაცემები გაანალიზდა სოციალურ მეცნიერებათა სტანდარტული სტატისტიკური პროგრამების პაკეტით. გამოკითხვის მონაწილეთა 58.4% იყო ქალი, ხოლო – 41.6% მამაკაცი. გამოკითხულთა 32.7%-მა განაცხადა, რომ მიღებული აქვს განათლება ფლუოროსკოპიაში, ხოლო 50.5%-მა განაცხადა, რომ აქვს დოზიმეტრიის განათლება. მათი 64.4% ფლუოროსკოპიულ გარემოში დღეში მინიმუმ ორჯერ იმყოფება. 78.2%-მა განაცხადა, რომ არ იყენებს სხივურ პროცედურებზე დაშვების ნებართვას. მონაწილეთა 2%-ს არაფერი სმენია იმ დამცავი აღჭურვილობის შესახებ, რომელიც უნდა იქნას გამოყენებული ფლუოროსკოპიის დროს. 74.3%-მა კი განაცხადა, რომ მათ არ ჰქონდათ საკმაო კვალიფიკაცია იმისათვის, რომ გაეზომათ რადიაციული დოზა.

გაკეთებულ დასკვნებში მითითებულია, რომ ჯანდაცვის პერსონალს, რომელიც მონაწილეობდა ამ კვლევაში და მუშაობდა მაიონებელი გამოსხივების წყაროებთან, არა აქვს სათანადო ცოდნა რადიაციული უსაფრთხოების შესახებ. ამიტომ ყველაზე მნიშვნელოვანი საკითხია ის, რომ იმ სამედიცინო დაწესებულებების მენეჯმენტმა, რომლებიც ახორციელებენ რადიაციულ პრაქტიკას, უნდა მიიღონ უსაფრთხოების ზომები პერსონალისა და / ან შესაბამისი ქვესტრუქტურის საჭირო თრეინინგებითა და აღჭურვილობით უზრუნველსაყოფად.

თვალსაჩინოებისათვის სტამბოლის საუნივერსიტეტო ჰოსპიტლის სამედიცინო პერსონალის რადიაციული უსაფრთხოების საკითხებში გათვითცნობიერებულობის კვლევის შედეგების ერთი ნაწილი მოყვანილია **ცხრილში 2**.

მონოგრაფიის [5] ერთ-ერთ თავში, რომელიც სპეციალურად საავადმყოფოებში რადიაციულ უსაფრთხოებას ეძღვნება, დეტალურადაა დახასიათებული ამ ფართო პრობლემის ყველა საკვანძო ასპექტი. ქვემოთ უბრალოდ ჩამოვთვლით განხილული თემების სათაურებს:

- ადამიანის მიერ შექმნილი ანუ ხელოვნური რადიაციული წყაროები: დიაგნოსტიკური და თერაპიული გამოყენებები
- სამედიცინო გამოსხივების წყაროები: დიაგნოსტიკური წყაროები, რენტგენის სტაციონარული და პორტატული ანუ მობილური აპარატები, კომპიუტერული ტომოგრაფიის სკანერები, რადიოაქტიური მასალა, ლაბორატორიული განყოფილებები, თერაპიული წყაროები, რადიაციული თერაპიის აპარატები, რადიოაქტიური წყაროები თერაპიული მიზნებისათვის, ბირთვული მედიცინის, რადიაციული თერაპიისა და დალუქული წყაროები
- გამა-, ბეტა- და პოზიტრონული გამოსხივებები, პოზიტრონული ფოტონი, რადიაციული დაშლა
- რადიაციული პირობები, რადიოაქტიურობის თვისებები და საზომი ერთეულები, ნახევარდაშლა, მაიონებელი გამოსხივების გამოყენების მიზნით უსაფრთხო საქმიანობის რეგლამენტის ღონისძიებები, რადიაციით ზღვრული პროფესიული ექსპოზიცია, გამოქვეყნების მოთხოვნები, ეტიკეტირების მოთხოვნები, რადიოაქტიური პაკეტის მიღების მოთხოვნები, პერსონალის მონიტორინგი, დოზიმეტრების ტიპები, აუცილებელი მონიტორინგი, რადიაციული დაცვის მთავარი პრინციპები, დაცვა რადიაციული ზემოქმედებისაგან, რადიაციული დაცვის მეთოდები: რადიაციისაგან დაცვა – დრო, მანძილი, ფარი, დაცვა რადიოაქტიური მასალებით დაბინძურებისაგან, რადიაციული ნარჩენებისაგან დაცვა
- შეზღუდული ტერიტორიები: რადიაციული ზონების ამოცნობა, რეკომენდებული ფარი რადიონუკლიდებისათვის – რადიაციის ტიპი, მიდგომა ტყვიის წინსაფრის გამოყენების, ინსპექტირებისა და ინვენტარიზაციისადმი, ფლუოროსკოპიული დანადგარები, საექთნო მოვლა, რადიაციული უსაფრთხოების ზოგადი ზომები პაციენტებთან დაკავშირებით, სატრანსპორტო სამსახური
- რადიაციული უსაფრთხოების ზოგადი ზომები, მოთხოვნები ტყვიის წინსაფრის გამოყენებისადმი და ფლუოროსკოპები, რადიაციული მუშაკების ფარისებრი დამცავები არასაჭირო ზემოქმედებისაგან, რადიოაქტიური მასალების პაკეტების მიღება, ბირთვული მედიცინის რადიოაქტიური პაკეტების დამუშავება, პროცედურა ცარიელი პაკეტებისათვის, ინერტული გაზების გამოყენება ბირთვულ მედიცინაში, ფლუოროსკოპიული დანადგარების სათანადო საოპერაციო პროცედურები, რეგულაციები რადიაციული ეფექტებისაგან დასაცავად

- ქრომოსომების რადიაციული დაზიანება – ექსპოზიციის სახეები, ნორმალური, პოტენციური, პროფესიული, სამედიცინო და საჯარო ექსპოზიციები, საზომი ერთეულები რადიაციული დაცვისათვის, ორგანოს დოზა, ეკვივალენტური და ეფექტური დოზები (ეკვივალენტი, ქსოვილის წონითი ფაქტორები, შეზღუდვები), კოლექტიური დოზა, საოპერაციო ერთეულები: გარემოს, მიმართულებისა და პერსონალური დოზის ეკვივალენტები, ფონური გამოსხივება, რადიაციული დაცვის ძირითადი პრინციპები, ზღვრული დოზები, მაქსიმალური დასაშვები დოზა, რადიაციული დაცვა დღეს, დასაბუთება ზღვრული დოზის მიღმა, ზღვრული დოზები, წლიური ზღვარი დასხივების მიმღებ ორგანიზაციებსა და ორგანოებზე, რადიაციული ობიექტების დიზაინი
- რადიაციის სახეები: პირველადი გამოსხივება, გაჟონვის გამოსხივების ბარიერები, უბნები, ზოგადი დიზაინის სახელმძღვანელო პრინციპები, ბრაქითერაპიის საშუალებები, რადიაციული ობიექტების დიზაინი: სამშენებლო მასალა, გამოყენების ფაქტორები, შევსების ფაქტორები, დიზაინის ეფექტური ზღვრები, კვირეული ზღვრული დოზები, ინსტალაციის დიზაინი, პირველადი ბარიერის სისქე, მეორადი ბარიერები, ნეიტრონული დაცვა
- რადიაციის გაზომვა და მონიტორინგი, მონიტორინგის სახეები, რადიაციული, პერსონალური და სამუშაო ადგილის მონიტორინგები, დოზის დონის მრიცხველები, დოზიმეტრი, გაზით შევსებული იონიზაციის კამერები, ნეიტრონული დეტექტორები, ინდივიდუალური მონიტორინგი: ფირის სამკერდე დოზიმეტრები, ჯიბის დოზიმეტრები, ბიოლოგიური დოზიმეტრია, რადიაციული ავარიები ანგიოგრამის პროცედურის გამო
- გაიდლაინები რენტგენოგრაფიით მომუშავე ჯანდაცვის პერსონალისათვის, ფლუოროსკოპიული პროცედურები, კომპიუტერული ტომოგრაფიის სისტემები, სავარაუდო დოზის გამოყენება სამედიცინო დიაგნოსტიკის პროცედურებში, რადიაციული უსაფრთხოება ბირთვული მედიცინის განყოფილებაში, ბირთვული მედიცინის განყოფილებაში გამოყენებული დამცავი, პოზიტრონული ემისიური ტომოგრაფია, გაიდლაინები I-131 თერაპიის პაციენტებთან მომუშავე მედიკოსების პერსონალისათვის, რადიაციული უსაფრთხოება ბრაქითერაპიისა და რადიოთერაპიის განყოფილებებში, რადიაციული დაცვა ბირთვულ მედიცინაში: რადიაციის მართვის გეგმა, პირი, რომელიც ამზადებს რადიაციულ განრიგს რადიოფარმაცევტული საშუალებებით, რადიონუკლიდური თერაპიის პროცედურები, სამკურნალო უბნებისა და პალატების დიზაინი, ლაბორატორიის დიზაინი და მშენებლობა, რადიონუკლიდური თერაპია, ემბრიონის / ნაყოფის დაცვა, ბირთვულ მედიცინაში გამოყენებული რადიაციული დოზების რისკი, ორსულობის არარსებობის დადასტურება, ორსული პაციენტი, გარე რადიაციული დოზა ახლო კონტაქტიდან, ბირთვული მედიცინის აღჭურვილობის ტესტირება, რადიაციული ინციდენტების ტიპები, გამოკვლევისა და მოხსენების მოთხოვნები, პროფესიული ექსპოზიციისაგან დაცვა, რადიოფარმაცევტული საშუალებების მომზადების მეთოდები, ტერიტორიების, აღჭურვილობისა და ტანსაცმლის მონიშვნა, პერსონალური მონიტორინგი, სამუშაო ადგილების მონიტორინგი, რადიაციული უსაფრთხოების პროცედურები რადიოფარმაციაში
- მაიონებელი გამოსხივება, რადიოაქტიური ნარჩენები, ავტორიზაცია, მინიმიზაცია, სეგრეგაცია და განადგურება, რადიაციული დაცვა და მონიშვნა, დალუქული რადიოაქტიური წყაროების შენახვა და უსაფრთხოდ მართვა,

რადიაციული მართვის გეგმა, რადიაციული უსაფრთხოების ინფორმაცია რადიოიოდური თერაპიის პაციენტებისათვის, უსაფრთხოების მნიშვნელოვანი ზომები სხვებისათვის რადიაციის შესამცირებლად, რადიოაქტიური მასალებით მკურნალობისას პაციენტის სიკვდილი, ბირთვული მედიცინის აღჭურვილობის მიღების ტესტირება, ბირთვული მედიცინის აღჭურვილობის ტესტირება, რადიოფარმაცევტული ხარისხის უზრუნველყოფა.

მიუხედავად თითოეული ამ საკითხის მნიშვნელოვნებისა, ყველა მათგანზე აქ დეტალურად ვერ შევჩერდებით. სტატიის თემიდან გამომდინარე, ქვემოთ მხოლოდ სამედიცინო დაწესებულებაში პერსონალის რადიაციული დაცვის საკითხებით შემოვიფარგლებით.

პერსონალის მონიტორინგის მიზანია ადრეული შეტყობინების მიწოდება, თუკი მუშაკის ექსპოზიცია არ არის ზღვრულს ქვემოთ და გონივრულად მიღწევადზე დაბალი. რადიაციის დოზის გასაზომად გამოიყენება ფირისებრი სამკერდე დოზიმეტრები. მათ იღებს პერსონალი იმ პაციენტებთან მუშაობისას, რომლებიც გადიან თერაპიულ ან დიაგნოსტიკურ პროცედურებს რადიონუკლიდებით ანდა რადიაციის წარმომქმნელი მოწყობილობებით (მაგალითად, წრფივი ამაჩქარებელი ან ფლუოროსკოპიის დანადგარი). თუკი ფირი განიცდის საკმაო ინტენსიურობის რადიაციის ზემოქმედებას, ის გაშავდება. გაშავების დონე ექსპოზიციასთან ერთად იზრდება. რადიაციის ზემოქმედების გასაზომად თითის ბეჭდების უმეტესობა თერმოლუმინესცენციურ დოზიმეტრებს (TLD) იყენებს. მათი მუშა კრისტალი ინახავს გამოსხივების ენერგიის ნაწილს და როდესაც ის თბება, დაგროვილი ენერგია ხილული სინათლის სახით გამოიყოფა. თერმოლუმინესცენციური დოზიმეტრები ასევე გამოიყენება მთელი სხეულის დოზიმეტრებად იმ ადგილებში, სადაც არის როგორც რადიონუკლიდები, ისე – რენტგენის სხივები (მაგალითად, ბირთვული მედიცინა). ორივე ტიპის, ფირისებრი სამკერდე და თერმოლუმინესცენციური, დოზიმეტრების მონაცემები მუშავდება კონტრაქტორის მიერ. შედეგები გროვდება ყოველი თვის პირველ დღეს. მონიტორების უმეტესობას შეუძლია წაიკითხოს 10 მბერ.

სახელმწიფო რეგულაციებით მონიტორინგი მოითხოვება ნებისმიერი მუშაკისათვის, რომლის დასხივებამაც შეიძლება გადააჭარბოს პროფესიული ზღვრის 10%-ს (500 მბერ), და ნებისმიერი თანამშრომლისათვის, რომელიც მუშაობს მაღალი ან ძალიან მაღალი რადიაციის ადგილებში. მონიტორინგის მრავალწლიანი ისტორია აჩვენებს, რომ SHC, LPCH და VAPAHCS ექსპოზიციათა უმეტესობა არ ვლინდება. სფერო, სადაც ადგილი აქვს ექსპოზიციას, ძირითადად მოიცავს ბირთვულ მედიცინასა და ინტერვენციულ რადიოლოგიას. თითოეულ ლოკაციას ეკისრება დოზიმეტრის მომსახურების შესაბამისი ღირებულება და დოზიმეტრის არადაბრუნებადი საფასური. სხეულის სამკერდე ნიშნები საყელოსთან უნდა იქნას დამაგრებული. თუკი გამოიყენება ტყვიის წინსაფრები, მაშინ სამკერდე ნიშანს წინსაფრის გარეთ (საყელოსთან) იმაგრებენ. თითის ბეჭდებს ატარებენ დაბინძურების თავიდან ასაცილებელი ხელთათმანების ქვეშ იმ ხელზე, რომელზეც მოსალოდნელია ყველაზე მაღალი ექსპოზიცია. თუ პერსონალი უზრუნველყოფილია ორივე ტიპის დოზიმეტრით, მაშინ ორივე ერთად მხოლოდ რადიაციასთან მუშაობისას უნდა ატაროს.

თითოეული რადიაციული მუშაკის ექსპოზიცია საჭიროებს რუტინულ მონიტორინგს და კუმულაციური რადიაციის დოზის ჩაწერას. ამის მიზანია:

- მუშაკის მიერ მიღებული დოზის დადგენა რეტროსპექტულად
- სამუშაო ადგილზე რადიაციული კონტროლის ეფექტურობის შემოწმება

- სამუშაო ადგილზე ცვლილებების გამოვლენა
- სამუშაო ადგილის სტატიკური მონიტორინგის შემოწმება ან შევსება
- დოზის შემამცირებელი სამუშაო პრაქტიკის დადგენა
- შემთხვევითი ზემოქმედების შესახებ ინფორმაციის მიწოდება

პერსონალური დოზიმეტრიის ძირითადი პრინციპები შემდეგია. პერსონალური დოზიმეტრები შექმნილია დოზის გასაზომად რბილ ქსოვილში განსაზღვრულ სიღრმეზე, სხეულის განსაზღვრული წერტილის ქვემოთ. პერსონალური დოზის ეკვივალენტი $Hp(d)$, ჩვეულებრივ, განისაზღვრება ორ სიღრმეზე: 0.07 მმ – კანისა და 10 მმ – სისხლწარმომქმნელი ორგანოების დოზების გამოსანგარიშებლად, შესაბამისად. პერსონალური დოზიმეტრია უპირველეს ყოვლისა ესაჭიროება პერსონალს, რომელიც რეგულარულად მუშაობს კონტროლირებად ადგილებში, რადგანაც მათი პერსონალური დოზები რეგულარულად უნდა შეფასდეს. ისინი, ვინც სრულ განაკვეთზე მუშაობს ზედამხედველობის ქვეშ და / ან ხანდახან კონტროლირებად ადგილებში, ასევე უნდა ჩაითვალოს ინდივიდუალური მონიტორინგის პოტენციურ კანდიდატებად.

ბირთვული მედიცინის ცენტრების პროფესიონალი პერსონალის რადიაციულ მონიტორინგს უზრუნველყოფს შესაბამისი პასუხისმგებელი პირი. ეს ეხება ყველა თანამშრომელს, რომელიც, სავარაუდოდ, მიიღებს 1 მზვ-ზე მეტ წლიურ ეფექტურ დოზას. ისინი შეადგენენ ამ ცენტრების პროფესიონალი პერსონალის უმრავლესობას. პასუხისმგებელი პირი, სამუშაო ადგილის ან სამუშაო პრაქტიკის დაგეგმვისა და დიზაინის დროს ითვალისწინებს ყველა ექსპოზიციის უზრუნველყოფას ზღვრული ინდივიდუალური დოზის ქვემოთ. დადგენილი სტანდარტების მიხედვით უნდა იყოს აღიარებული, რომ ეს ზღვრული დოზები წარმოადგენენ საზღვარს დაუშვებელ და ტოლერანტულ დოზებს შორის. პასუხისმგებელი პირი, ეკონომიკური და სოციალური ფაქტორების გათვალისწინებით, უნდა შეეცადოს შეინარჩუნოს ინდივიდუალური დოზები გონივრულად მიღწევად დაბალ დონეზე.

პერსონალს, რომელიც ექვემდებარება მაიონებელი გამოსხივების ზემოქმედებას, სატარებლად უნდა გადაეცეს პერსონალური რადიაციული მონიტორინგის სამსახურის მიერ დამტკიცებული ნიმუშის პერსონალური რადიაციული მონიტორინგის მოწყობილობა. პირდაპირ წასაკითხი მოწყობილობა, როგორიცაა ელექტრონული დოზიმეტრი, ასევე შეიძლება გამოყენებულ იქნას მიღებული დოზის დაუყოვნებლად დასადგენად. დროის ხანგრძლივობა, რომლისთვისაც დოზიმეტრი გამოიყონა, დამოკიდებული იქნება იმ დოზებზე, რომლებიც, სავარაუდოდ, მიიღება ტარების პერიოდში. ტექნოლოგიებსა და რადიოქიმიკოსებს, რომლებიც რეგულარულად ამუშავებენ რადიოფარმაცევტულ საშუალებებს, შეიძლება დასჭირდეთ ყოველთვიური მონიტორინგი. ხოლო სამთვინი ციკლი შეიძლება იყოს უფრო შესაფერისი ისეთი პერსონალისათვის, როგორიცაა, მაგალითად, ბირთვული მედიცინის ფიზიკოსები, რომელიც ნაკლებად ხშირად ექვემდებარებიან ექსპოზიციას. ორსული პერსონალის მონიტორინგი უნდა მოხდეს ყოველთვიურად. მათ ასევე შეუძლიათ ატარონ პირდაპირი წაკითხვის დოზიმეტრები, რომლებიც საშუალებას მისცემს ყოველდღიურად აკონტროლონ სხეულის მიერ მიღებული დოზა, რათა დარწმუნდნენ, რომ ნაყოფისათვის დოზა, სავარაუდოდ, არ აღემატება 1 მზვ-ს. კიდურების დოზების რუტინული მონიტორინგი მიზანშეწონილია, თუ ხელებზე (კიდურებზე) დოზები, სავარაუდოდ, აღემატება შესაბამისი ზღვრული დოზის მეთედს. პირებმა, რომლებიც ამზადებენ, აწოდებენ ანდა გადაადგილებენ რადიაციულ რადიოფარმაცევტულ

საშუალებებს, უნდა ატარონ თერმოლუმინესცენტური დოზიმეტრი დასაცავ თითზე, როგორც ბეჭედი. მიუხედავად იმისა, რომ მაქსიმალური დოზა, ჩვეულებრივ, მიიღება თითის წვერზე, დასაშვებია დოზიმეტრის ტარება თითის ძირში, რადგანაც მონიტორის თითის წვერზე ტარება უარყოფითად იმოქმედებს ტაქტილურ ფუნქციებზე.

სამუშაო ადგილების მონიტორინგი ნიშნავს, რომ ლაბორატორიები და სხვა უბნები, სადაც კი გამოიყენება დალუქული რადიოაქტიური მასალები, უნდა იყოს სისტემატური მონიტორინგის ქვეშ როგორც გარე რადიაციის, ასევე – ზედაპირის დაბინძურების მიმართ კვლევითი მრიცხველის გამოყენებით. თითოეული კონტროლირებადი ტერიტორიისათვის უნდა არსებობდეს ტერიტორიის შესაბამისი მონიტორინგის რეგულარული გრაფიკი. გამოკითხვის მაჩვენებლები უნდა შეესაბამებოდეს პერსონალის მოვალეობებს და რეგულარულად მოწმდებოდეს. დაბინძურება უნდა შემცირდეს, რამდენადაც ეს შესაძლებელია. რეგულარულად უნდა ჩატარდეს სამუშაო ზონებში ზედაპირის გაწმენდის ტესტირება.

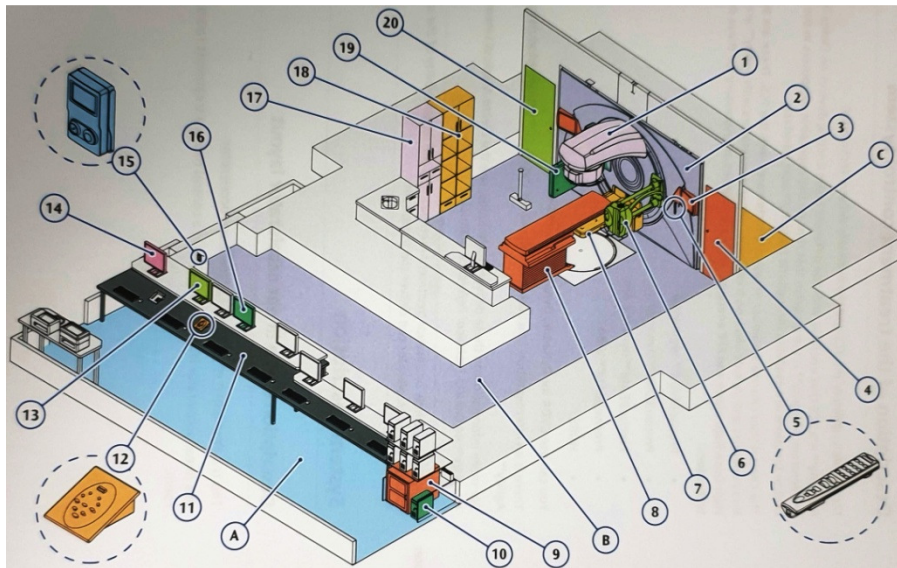
3. რადიაციული დიაგნოსტიკა და თერაპია კლინიკებში

ამ განყოფილებაში ზოგადაა აღწერილი რადიაციული დიაგნოსტიკისა და რადიაციული თერაპიის ზოგიერთი ტიპური პროცედურა, რომლებიც რუტინულად ტარდება რადიაციული მედიცინის კლინიკებში და კერძოდ, სხივური და ბირთვული მედიცინის ცენტრში (თბილისი, საქართველო), რომლის სამედიცინო პერსონალის რადიაციული უსაფრთხოების მონიტორინგის შედეგებიც არის გაანალიზებული წინამდებარე სტატიის ორიგინალურ ნაწილში. ცალკე ყურადღებას დავუთმობთ სამედიცინო ანუ ჯანდაცვის ფიზიკოსების იმ მნიშვნელოვან როლს, რომელსაც ისინი ასრულებენ რადიაციული სამედიცინო პროცედურების განხორციელებაში და, აგრეთვე, ამ საჭირო პროფესიის სპეციალისტების მომზადების საკითხებს.

რადიოთერაპიის პროცედურების პრაქტიკული დაგეგმვის საკვანძო საკითხები დეტალურადაა აღწერილი წიგნში [6]. რაც შეეხება რადიაციული დაცვისა და რადიაციის წყაროების უსაფრთხოების საერთაშორისო ბაზისურ სტანდარტებს, ისინი აეს-ის მიერ არის ჩამოყალიბებული [7]. ხოლო საქართველოში მაიონებული გამოსხივების წყაროებთან მოპყრობისადმი რადიაციული უსაფრთხოების ნორმები და ძირითადი მოთხოვნები მთავრობის მიერ დამტკიცებული შესაბამისი ტექნიკური რეგლამენტებით რეგულირდება [8 – 10].

როგორც ცნობილია, ცოცხალი ორგანიზმის ნებისმიერი უჯრედი შეიძლება დაზიანდეს ან განადგურდეს რადიაციით, მაგრამ სიმსივნური უჯრედები უფრო სენსიტიურები არიან რადიაციის მიმართ, ვიდრე ნორმალური უჯრედები. სხივური თერაპია სწორედ ამ გარემოებას იყენებს, რომ დააზიანოს ან სულაც გაანადგუროს სიმსივნური უჯრედები.

რადიოთერაპიის ნებისმიერი კურსის წარმატებულობა დამოკიდებულია სხივური ამაჩქარებლის (Linac) შესაძლებლობაზე ისე დაასხივოს სიმსივნური უჯრედები, რომ იმავდროულად მინიმალური ზიანი მიაღწეს ჯანმრთელ ქსოვილს. სხივური ამაჩქარებელი (სურათი 1) შემდეგნაირად ფუნქციონირებს. მაგნეტრონის მიერ წარმოიქმნება რადიოსიხშირული ელექტრომაგნიტური ტალღა, რომელიც მიმართულია ტალღსატარისაკენ. ეს ტალღა აჩქარებს ელექტრონებს თითქმის სინათლის სიჩქარემდე. სხივი წარმოიქმნება აჩქარებული ელექტრონების ვოლტრამის სამიზნესთან შეჯახებისას. მაგნეტრონით იმართება ტალღის სიხშირე და სიმძლავრე.



სურათი 1. წრფივი ამაჩქარებლის ტიპური კონფიგურაცია.

(A) მართვის ოთახი, (B) სამკურნალო ოთახი, (C) ტექნიკური ოთახი, (1) განტრი, (2) ფასკალური საფარი, (3) სამკურნალო ოთახის მონიტორი, (4) კარი 2B, (5) მართვის მოდული, (6) kV წყარო, (7) MV დეტექტორი, (8) სამკურნალო მაგიდა, (9) უწყვეტი დენის წყარო, (10) გამოსახულების კომპიუტერი, (11) მართვის პულტი, (12) აპარატის მართვის მოდული, (13) რადიაციული თერაპიის სამუშაო ადგილი, (14) MOSAIQ სამუშაო ადგილი, (15) BMDM, (16) გამოსახულების სამუშაო ადგილი, (17) kV კოლიმატორ-კასეტების საკიდები, (18) ელექტრონული აპლიკატორის შესანახი თარო, (19) kV დეტექტორი და (20) კარი 2A.

ელექტრონები თავდაპირველად წარმოიქმნებიან ვოლფრამის კათოდის გახურებით და შემდეგ მიემართებიან ტალღსატარისაკენ. ელექტრონების რაოდენობა იმაზეა დამოკიდებული, თუ რა ტემპერატურამდე არის გახურებული კათოდი. ვინაიდან ელექტრონები სამიზნის მიმართულებით ტალღსატარში ჩქარდებიან, აქ შექმნილია ვაკუუმი, რათა თავიდან იქნას აცილებული ელექტრონების შეჯახება სხვა ნაწილაკებთან. ტალღსატარის ირგვლივ განლაგებულია მაგნიტები, რომლებიც მიმართულებას აძლევენ ელექტრონებს. მთელი ეს სისტემა წყლის გამდინარე ნაკადით გრილდება. ტალღსატარის მომდევნო ნაწილში განლაგებულია სამი მაგნიტი, რომლებიც არამხოლოდ მიმართულებას აძლევენ ელექტრონებს, არამედ აფოკუსირებენ კიდევ მათ წერტილში 1 მმ-ის სიზუსტით. როდესაც ელექტრონები ეჯახებიან ვოლფრამის სამიზნეს, წარმოიქმნება ფოტონები, რომლებიც კოლიმატორის მიერ მიემართებიან პაციენტისაკენ. კოლიმატორში მოთავსებულია („გამაბრტყელებელი“) ფილტრი, რომელიც უპირატესად შთანთქავს ფოტონებს სხივის ცენტრში, რათა მოხდეს სხივის შიგნით ყველა წერტილში ფოტონების კონცენტრაციის გათანაბრება. ფოტონები გაივლიან იონურ მთვლელში, სადაც ხდება დოზის გაზომვა. დოზა დასხივების პროცესში მუდმივად იზომება ორი დამოუკიდებელი იონური მთვლელის მიერ. სხივისათვის სასურველი ფორმის მისაცემად გამოიყენება „მრავალფეროვანი კოლიმატორი“. მასში მოთავსებულია ვოლფრამის ფირფიტები, რომლებიც მოძრაობენ ერთმანეთისაგან დამოუკიდებლად, რათა გარკვეული ფორმა მისცენ სხივს.

რაც შეეხება ბირთვულ მედიცინას, განვიხილოთ ამ მიმართულებით ჩატარებული ზოგიერთი თანამედროვე კვლევის შედეგები. ბირთვული მედიცინის თანამედროვე მდგომარეობა და მისი განვითარების გლობალური მიმართულებები აღწერილია მოხსენებაში [11]. აღნიშნულია, რომ ბირთვული მედიცინა არის სამედიცინო რადიოლოგიის ერთერთი აქტიურად განვითარებადი და პერსპექტიული სფერო. ბირთვული მედიცინა აერთიანებს გამოსახულების მიღებისა და მკურნალობის მეთოდებს სპეციალური ტიპის ფარმაცევტული საშუალებების გამოყენებით, რომელთაც რადიოფარმაცევტულ საშუალებებს (RPh) უწოდებენ.

ბირთვულმა მედიცინამ განვითარების რამდენიმე ეტაპი გაიარა. პირველ პერიოდში (1950 – 1980 წლები) ჩატარდა ორგანოთა ვიზუალიზაცია და პალიატიური ანესთეზია (გამონაკლისი იყო ფარისებრი ჯირკვლის დაავადება). მეორე პერიოდში (1980 – 1990 წლები) ამას დაემატა ორგანოს ფუნქციის ვიზუალიზაციის საშუალება. მესამე პერიოდი კი (რომელიც დღემდე გრძელდება) ხასიათდება უჯრედული მეტაბოლიზმის ვიზუალიზაციითა და დამიზნებითი მოლეკულური თერაპიით.

ფაქტია, რომ 2000 წლიდან კონკურენტული გამოსახულების მიღების (CT და MRI) და მკურნალობის (ChT, HT, IT და RT) მეთოდების მზარდმა რაოდენობამ და შესაძლებლობებმა შექმნა პირობები ბირთვული მედიცინის უნიკალური შესაძლებლობების რეალიზაციისათვის. სწორედ ბიომოლეკულურ ტექნოლოგიებთან ინტეგრაციისა და ტექნიკისა და პროგრამული უზრუნველყოფის შესაძლებლობების კომბინირებით გარდაიქმნა ბირთვული მედიცინა. შემუშავებულია რადიონუკლიდებით მარკირებული ახალი ბიომოლეკულური ვექტორი (BMV), რომლის მოქმედებაც მიმართულია რეცეპტორებზე, ანტიგენებზე, ტრანსპორტის არხებზე და უჯრედის მემბრანის სხვა ელემენტებზე, რომლებიც დაკავშირებულია „ინტერესის ზონასთან“ (როგორიცაა მონოკლონური ანტისხეულები, პეპტიდები, მათი ფრაგმენტები და სხვა).

ბირთვული მედიცინის ყველაზე პერსპექტიულ კლინიკურ სფეროებად ითვლება ანთების კერებისა და ნეირორეცეპტორების ვიზუალიზაცია, მაგრამ განსაკუთრებით, ავთვისებიანი დაავადებების ვიზუალიზაცია და მკურნალობა.

დამიზნებითი ანტისიმსივნური მკურნალობის ახალი და ძვირადღირებული შესაძლებლობების გაჩენამ მოითხოვა იმ პაციენტების იდენტიფიცირების მეთოდების განსაზღვრა, რომლებისთვისაც ამგვარი მკურნალობა უფრო ეფექტური იქნება. ავთვისებიანი დაავადებების ვიზუალიზაციის თანამედროვე რადიოფარმაცევტული საშუალებები გვაწვდიან აუცილებელ ინფორმაციას დიფერენციალური დიაგნოზის, სტადიის, პერსონალიზებული მკურნალობის გეგმის შემუშავების, პროგნოზის, სიმსივნის საწინააღმდეგო მკურნალობის ეფექტურობის შეფასების, რეციდივებისა და მეტასტაზების იდენტიფიცირებისათვის.

შემუშავებულია და იხვეწება სხვადასხვა რადიოფარმაცევტული საშუალება, როგორიცაა სიმსივნური კერების მაღალსპეციფიკური და ძალზე მგრძნობიარე დეტექტორები, უჯრედების მეტაბოლიზმის ინდიკატორები, პროლიფერაცია, აპოპტოზი, ჰიპოქსია, სისხლძარღვთა ენდოთელური ზრდის ფაქტორები (VEGF), სიმსივნური უჯრედების მემბრანების ტროპიკული შეღწევადი სიმსივნური უჯრედები და სხვა. ბოლო 15 – 20 წლის განმავლობაში, აღორძინდა ინტერესი რადიოფარმაცევტული მკურნალობის მიმართაც. დაინერგა ახალი კონცეფციები, როგორიცაა PRRT და TRLT. სტიმულის მიმცემი იყო ისეთი ახალი კლინიკური ჩვენებების გაჩენა, როგორიცაა ალიმფომები, ნეიროენდოკრინული სიმსივნეები,

პროსტატის კიბოს მეტასტაზური ფორმები. შემუშავებულია ეფექტური გზები თერაპიული აგენტის მიზანმიმართული მიწოდების უზრუნველსაყოფად.

ასევე, თანამედროვე ბირთვული მედიცინის ტენდენციები მჭიდრო კავშირშია თერანოსტიკასთან. ეს არის რადიონუკლიდების შესაძლებლობების ინტეგრაცია სხვადასხვა ტიპის გამოსხივებასთან ინდივიდუალიზაციისა და მკურნალობის დაგეგმვისათვის. გამოიყენება რადიოფარმაცევტული საშუალებები, რომლებიც მიიღება იმავე ბიომოლეკულური ვექტორის ბაზაზე და ეტიკეტირებულია სხვადასხვა რადიონუკლიდებით (ჯერ გამოსახულების მისაღებად, შემდეგ კი სამკურნალოდ). დაინერგა თერანოსტიკის წყვილების კონცეფცია. პერსპექტიული მიმართულებაა რადიოფარმაცევტული საშუალებების თერანოსტიკული წყვილების შექმნა, რომელიც დაფუძნებულია ისეთ ვექტორებზე, როგორიცაა ანტისხეულები და მათი ფრაგმენტები სიმსივნურ ასოცირებულ ანტიგენებზე და არა – იმუნოგლობულინის ბუნების მოლეკულებზე (DARP).

დღეს შემუშავებულია და ვითარდება პოზიტრონის ემისიური ტომოგრაფიის რადიოფარმაცევტული საშუალებების ფართო სპექტრი (PETRPh). პოზიტრონის ემისიური ტომოგრაფიის რადიოფარმაცევტული საშუალებები, ადაპტირებული ტექნეციუმის ^{99m}Tc იზოტოპისათვის, უფრო ხელმისაწვდომია SPECT გამოსახულების მისაღებად. თერაპიული რადიოფარმაცევტული საშუალებების ახალი კლასი არაოპერირებადი და განუკურნადი პაციენტებისათვის უკვე რუტინულ კლინიკურ პრაქტიკაშია. ჰიბრიდული რადიოფარმაცევტული საშუალებები აქტიურად ინერგება RChT-ის, RIT-ისა და RHT-ისათვის. თუმცა, ბიოსამედიცინო ტექნოლოგიების გარღვევისებრმა განვითარებამ და ბირთვულ მედიცინასთან მათმა ინტეგრაციამ არამხოლოდ რადიოფარმაცევტული საშუალებების ფუნქციონირება შეცვალა.

თანამედროვე რადიოფარმაცევტული საშუალებები ქიმიურად რთულად ტრანსპორტირებადი სტრუქტურაა. ათწლეულების განმავლობაში მარტივი რადიოფარმაცევტული საშუალებების მომზადება ხდებოდა კლინიკების ბირთვული მედიცინის განყოფილებებში (ამ პროცესის აღსანიშნად აესს-მა შემოიღო განმარტება: „ჰოსპიტალური რადიოფარმაცია“). რადიოფარმაცევტული საშუალებების ახალმა სახემ არამხოლოდ შესაძლებელი გახადა მნიშვნელოვანი კლინიკური პრობლემების გადაჭრა, არამედ ახალი გამოწვევებიც გააჩინა. დღეს აუცილებელია კლინიკური და სამრეწველო ინფრასტრუქტურის იმგვარი მოდერნიზება, რაც მოითხოვს კლინიკებისაგან მნიშვნელოვან ფინანსურ, საკადრო და სხვა რესურსებს. ამკარაა, რომ ზოგადად ჯანდაცვის პრობლემის ოპტიმალური გადაწყვეტა რადიოფარმაცევტული საშუალებების მზა ფორმების წარმოებაა.

როგორც ვხედავთ, დღეს ბირთვული მედიცინის ორმა ძირითადმა მიმართულებამ – დამიზნება და თერანოსტიკა – გამოკვეთა ახალი ტენდენცია, კერძოდ, გადასვლა მრავალრიცხოვანი ჰოსპიტალური რადიოფარმაციებიდან ცენტრალურ რადიოფარმაციაზე. ცენტრალური რადიოფარმაცია არის რადიოაქტიური ფარმაცევტული ნივთიერებებისა და რადიოფარმაცევტულ საშუალებათა კარგად აღჭურვილი, GMP-სერტიფიცირებული, წარმოება. ეს საშუალებას იძლევა, რომ მოხდეს: – ინფრასტრუქტურის და, შესაბამისად, რადიოფარმაცევტული საშუალებების ღირებულების ოპტიმიზაცია რადიოფარმაცევტული საშუალებების წარმოებისა და ხარისხის კონტროლის ერთიანი სისტემებისა და პროგრამების, რადიაციული დაცვისა და უსაფრთხოების, დოკუმენტების ერთიანი ნაკადისა და ლოჯისტიკის შექმნით.

- რადიოფარმაციის მოდერნიზაციის, მშენებლობის, ლიცენზირებისა და ფუნქციონირების ფინანსური ტვირთის შემსუბუქება კლინიკებისათვის.
- თანამედროვე რადიოფარმაცევტული საშუალებების ხელმისაწვდომობის უზრუნველყოფა დამიზნებით მოლეკულური გამოსახულებისა და მკურნალობისათვის
- ახალი რადიოფარმაცევტული საშუალებების შემუშავების, რეგისტრაციის, დანერგვისა და კლინიკურ გამოცდის ხელშეწყობა ონკოლოგიური და სხვა სოციალურად მნიშვნელოვანი დაავადებებისათვის.

ამრიგად, თანამედროვე ბირთვული მედიცინის შესაძლებლობების ეფექტურად გამოყენება მოითხოვს შემდეგ პირობებს: ყველა თვალსაზრისით ხელმისაწვდომი რადიოფარმაცევტული საშუალებები, კლინიკური ჰიბრიდული SPECT- და PET-ვიზუალიზაციის სისტემები CT და MRI ტექნოლოგიებთან ერთად, პროგრამული გადაწყვეტილებები ინფორმაციის დამუშავებისა და შენახვის შესახებ, სპეციალიზებული საწარმოო ინფრასტრუქტურა და მულტიდისციპლინური პერსონალი. შესაბამისად საჭიროა ფუნდამენტური ცვლილება ბირთვული მედიცინის ობიექტების შექმნისადმი მიდგომაში, რადიოფარმაცევტული წარმოების ცენტრალიზაციის თვალსაზრისით.

ზოგადად მედიცინაში ნანოტექნოლოგიის გამოყენების გლობალური ტენდენციები მოხსენებაში [12] იქნა განხილული. როგორც ცნობილია, კომპეტენტური სამედიცინო დახმარება დამოკიდებულია კომპეტენტურად დიაგნოზირების სისწრაფეზე. თანამედროვე მედიცინაში კი დაავადებათა დიაგნოსტიკა მნიშვნელოვანწილად ეფუძნება ნანოტექნოლოგიის სფეროში მიღწევებს. ნანოტექნოლოგიის, ინფორმატიკისა და ნანოინჟინერიის საშუალებით შესაძლებელია დაავადებების დიაგნოსტიკა მოლეკულურ სისტემებზე დაკვირვების გზით, რაც საშუალებას იძლევა მოიხსნას დიაგნოსტიკური ტექნიკის თანამედროვე შეზღუდვები. ნანოტექნოლოგიური და საინფორმაციო მიდგომების დანერგვა სამედიცინო პრაქტიკაში, ისევე როგორც – დიაგნოსტიკაში აჩვენებს შემდეგ შედეგებს. ის განსაზღვრავს ჩატარებული ანალიზების სისწრაფესა და სიზუსტეს და იძლევა ისეთი დაავადებების ადრეულ დიაგნოზს, როგორიცაა კიბო, ადამიანის ენდოკრინული და გულ-სისხლძარღვთა სისტემების დაავადებები, ასევე – ვირუსული და ბაქტერიული ინფექციების გამოვლენის საშუალებას. იძლევა ყოვლისმომცველ კომპლექსურ გამოკვლევას, დიაგნოსტიკურ კრიტერიუმებს, რომელიც განსაზღვრავს ინდივიდუალურ მიდგომას დაავადებათა მკურნალობისა და პრევენციის მიმართ.

ამჟამად ბევრი სამუშაო მიმდინარეობს ონკოლოგიური დაავადებების, ვირუსული ჰეპატიტის, HIV ინფექციების სამედიცინო ნანოდიაგნოსტიკის მეთოდების პრაქტიკაში დანერგვაზე, ბაქტერიული პათოგენების წამლისადმი წინააღმდეგობის შეფასების მეთოდების, მედიკამენტების ინდივიდუალური ტოლერანტობის შეფასების ფარმაკოლოგიური მონიტორინგის სისტემის შესახებ. გლობალური გაყიდვების მოცულობაში ინფორმაციული ტექნოლოგიების გამოყენებით მედიკამენტების მიზანმიმართული მიწოდების სისტემების გამოყენება ფარმაცევტული ბაზრის მთლიანი მოცულობის 20%-ია.

ნანოტექნოლოგიისა და საინფორმაციო ბაზების გამოყენება ხელოვნური ორგანოებისა და ქსოვილების ზრდისათვის სპეციალური თვისებების მქონე ნანომასალების შექმნის საშუალებას იძლევა, რაც ამ პროცესებს გენეტიკურ დონეზე ნერგავს. სამედიცინო საზოგადოებას უკვე აქვს ნანოტექნოლოგიის დახმარებით ხრტილოვანი ქსოვილის ზრდის, ასევე ნაწილობრივი და სრული აღდგენის

გამოცდილება. ვითარდება ნანოტექნოლოგიისა და ნანომასალების გამოყენება კბილის მინანქრის მექანიკური თვისებების აღსადგენად, აგრეთვე, ანტიბაქტერიული თვისებების მქონე ნანოკომპოზიტების შექმნის მიზნით.

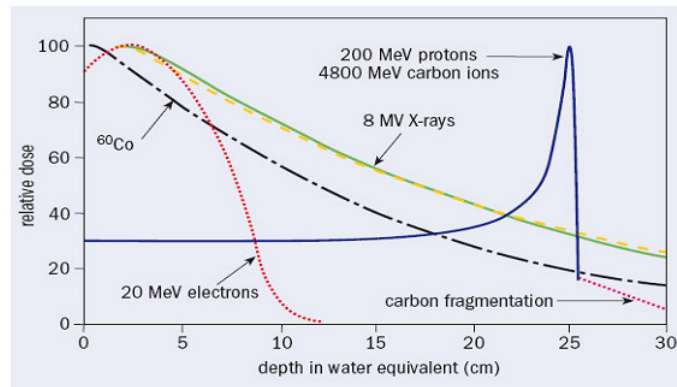
ნანოტექნოლოგიისა და საინფორმაციო ტექნოლოგიების წარმოების ყველაზე მნიშვნელოვანი ამოცანა იქნება ისეთი სამედიცინო აღჭურვილობისა და მასალების შემუშავება, როგორიცაა „გონიერი იმპლანტები“, ხელოვნური გენები და კანი, ადამიანებში იმპლანტირებული ელექტრონული მოწყობილობების ინტერფეისები, ასევე ელექტრონული აღჭურვილობა, რომელიც ხელს უწყობს ინდივიდის მნიშვნელოვან სასიცოცხლო პროცესებს.

კონკრეტულად ბირთვული მედიცინის სფეროში ამგვარი გლობალური ტენდენციები დახასიათებულია მოხსენებაში [13]. ამ კვლევის მიზანი იყო ბირთვულ მედიცინაში გამოყენებული სამეცნიერო მიდგომების, თანამედროვე და პერსპექტიული რადიაციული ტექნოლოგიების განხილვა. აღნიშნულია, რომ ელემენტარულ ნაწილაკთა ფიზიკაში ფუნდამენტური კვლევის შედეგები ფართოდ გამოიყენება ბირთვულ მედიცინაში, რომელიც ამჟამად ვითარდება სამი ძირითად მიმართულებით: სხივური თერაპია – სიმსივნის პირდაპირი დასხივება, რადიონუკლიდური დიაგნოსტიკა – პოზიტრონის ემისიური ტომოგრაფია (PET) და რადიონუკლიდური თერაპია – სიმსივნეში რადიოაქტიური იზოტოპების შეყვანა.

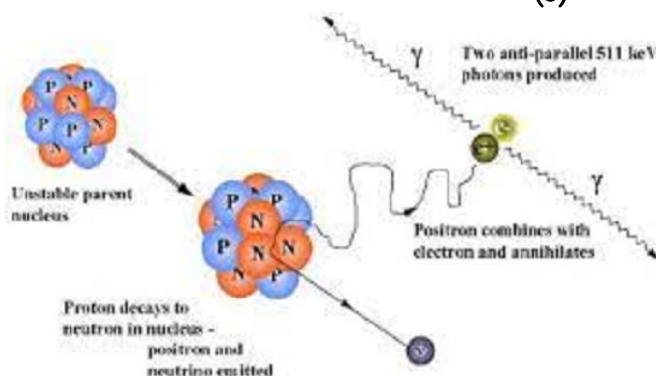
სხივური თერაპიისათვის გამოიყენება შემდეგი მეთოდები და აღჭურვილობა: ახლოფოკუსირებული რენტგენოთერაპია ($U = 10 - 200$ კვ) რენტგენოთერაპიის განყოფილებით; ალფა-, ბეტა- და გამა-თერაპიები მაიონებელი გამოსხივების ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{182}Ta , ^{192}Ir , ^{198}Au , ^{131}I და ^{32}P იზოტოპური წყაროებიდან (IRS) ობიექტებზე დასხივებით; ელექტრონული თერაპია წრფივ სამედიცინო ამაჩქარებლებზე; ელექტრონების (ენერგიით $E_e = 1 - 45$ მეგაევ) წარმომქმნელი ბეტატრონები და მიკროტრონები, რომლებიც ქსოვილებში ქმნიან სიმსივნის დნმ-ზე ზემოქმედ მეორად ელექტრონებს ენერგიით 1-დან 20 ევ-მდე; ნეიტრონოთერაპია ბირთვული რეაქტორებისა და ნეიტრონული გენერატორების თერაპიული არხების ნეიტრონული სხივებით ($E = 6 - 15$ მეგაევ) ან IRS ^{252}Cf -ით; π -მეზონის თერაპია სპეციალურ დანადგარებზე; ბრემსტრაჰლუნგის თერაპია სამედიცინო წრფივ ამაჩქარებლებზე ელექტრონების ($E_e = 5 - 45$ მეგაევ) დიდი ატომური ნომრის მქონე მასალისაგან დამზადებულ კონვერტორთან ურთიერთქმედების შედეგად მეორადი ელექტრონების წარმოქმნით, რომლებიც გავლენას ახდენენ სიმსივნეზე; ნეიტრონების ჩაჭერის თერაპია თერმული ან ზომიერი ენერგიის ($E_n \leq 200$ კევ) რეაქტორული ნეიტრონებით სიმსივნეში შეყვანილი ისეთი სტაბილური იზოტოპების (^{10}B , ^{155}Gd და ^{157}Gd) დასხივებით, რომლებიც ჩაჭერილი ნეიტრონების გავლენით განიცდიან რადიოაქტიურ დაშლას α -ნაწილაკების გამოსხივებით; პროტონული თერაპია სინქროტრაფონისა და სინქროტრონზე მაღალ ენერგიებამდე ($E_p = 30 - 1000$ მეგაევ) აჩქარებული პროტონებით და ა.შ.

მაგნიტურ-რეზონანსული ტომოგრაფია (მრტ) სკანირების ტექნიკაა, რომელიც დაფუძნებულია ბირთვულ მაგნიტურ რეზონანსზე. მრტ-ის დროს მიიღება მაგნიტურ-რეზონანსული სიგნალი მოძრავი წყალბადის ატომების ბირთვებიდან (პროტონები), რის საფუძველზეც სხვადასხვა რეჟიმში გენერირდება კომპიუტერული გამოსახულება.

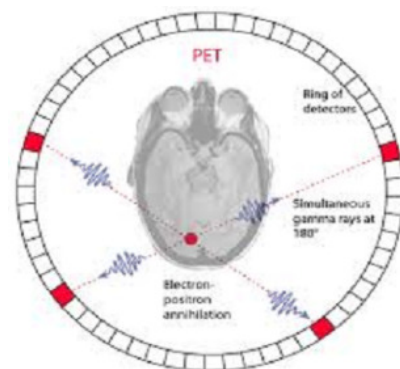
სტერეოტაქსიური რადიოქირურგიის პროცედურისათვის გამოიყენება სიმსივნური ქსოვილების სხვადასხვა სახის დასხივება. მაგრამ ხშირად ხდება სიმსივნის ირგვლივ არსებული ორგანოების ჯანსაღი ქსოვილების დასხივებაც, რაც საზიანოა პაციენტის ჯანმრთელობისათვის.



(ა)



(ბ)



(გ)

სურათი 2. (ა) აბსორბირებული დოზის განაწილება ქსოვილში, (ბ) და (გ) პოზიტრონის ანიჰილირება პოზიტრონის ემისიური ტომოგრაფიის სისტემაში.

პოზიტრონის ემისიური ტომოგრაფია (პეტ) თითქმის იდეალურია ღვიძლის, პროსტატის, ფილტვის, საყლაპავის, თავისა და კისრის, ტვინის, თავის ქალის ფუძის და, აგრეთვე, ბავშვთა კიბოს სხვადასხვა სიმსივნეების სამკურნალოდ. პოზიტრონით ემიტირებული იზოტოპების (^{11}C , ^{13}N , ^{15}O და ^{18}F) შემცველი რადიოფარმაცევტული საშუალებების ხანმოკლე პროტონული დასხივება საშუალებას იძლევა ზუსტად „ამოვიღოთ მიზანში“ პაციენტის სიმსივნე, ე.ი. პროტონების ბრეგის პიკის ენერგიისა და დროის მიხედვით მოდულირებით კონფორმული გამოსხივების დოზა შეიძლება ისე მიეწოდოს სამიზნეს, რომ დაიზოგოს მიმდებარე ნორმალური ქსოვილები (სურათი 2ა). პროტონის ენერგიაზე ~ 250 მეგაევე ბირთვული ნაწილაკების შეღწევადობის მაქსიმალური სიღრმე არის 30 სმ. სინქროტრონებს (ელექტრონების ენერგიით $E_e = 100 - 220$ მეგაევე) 100 მკა-მდე დენზე შეუძლიათ წარმოქმნან სხვადასხვა ენერგიის პროტონები, ხოლო ციკლოტრონები წარმოქმნიან პროტონების უწყვეტ დენს ფიქსირებული ენერგიით ($E_p = 30 - 100$ მეგაევე). სამედიცინო ვიზუალიზაციის ასპექტ-ს შეუძლია მოგვცეს საკვლევი ობიექტის დეტალური სამგანზომილებიანი გამოსახულება, ასევე სისხლის ნაკადის, ჟანგბადის მოხმარებისა და გლუკოზის მეტაბოლიზმის გაზომვა. პეტ-ის მოქმედების პრინციპია პაციენტის დიაგნოსტირებულ ორგანოში რადიოაქტიური იზოტოპის შეყვანა, რომელიც დასხივდება ნაწილაკების ამაჩქარებლით, რის შედეგადაც გამოისხივდება პოზიტრონი, რომელიც სხეულში მოძრაობისას კარგავს ენერგიას. რაღაც მომენტში იგი ეჯახება ელექტრონს და ისინი ანიჰილირებენ 511 კეე ენერგიის გამა-კვანტების წყვილის წარმოქმნით, რომლებიც განიბნევიან $180.0 \pm 0.4^\circ$ -იანი კუთხით, როგორც ეს ნაჩვენებია სურათებზე 2ბ და 2გ.

რადიოსინოვიორთეზის მეთოდი მოიცავს რადიოაქტიური იზოტოპების შემცველი რადიოფარმაცევტული საშუალების კოლოიდური მიკრონაწილაკების ინტრასასხრულ შეყვანას. ის სწრაფად ფაგოციტირდება სინოვალური მემბრანის მთლიანი უჯრედებით, რითაც უზრუნველყოფს რეგმატოიდული და ფსორიაზული ართრიტის მკურნალობას (ცხრილი 3).

ცხრილი 3. რადიოსინოვიორთეზის იზოტოპები.

იზოტოპი	T _{1/2} , დღე	ნაწილაკი, მაქსიმალური ენერგია, კეე	თერაპიის ნაწილაკი	მაქსიმალური ენერგია, კეე	(საშუალო) დიაპაზონი ქსოვილში, მმ	ტიპური დოზა, მკი
¹¹⁷ Sn m	13.6	γ, 159	CE	151	0.27	0.5 – 1.0
¹⁶⁹ Er –	9.3	არცერთი, 350	β	0.14	1.1	1
¹⁸⁶ Re	3.7	γ, 137	β	1070	1.1	2.5
⁹⁰ Y	2.7	არცერთი, –	β	4.1	11	4
³² P	14.3	არცერთი, –	β	1711	2.8	2
⁹⁰ Au	2.7	γ, 412	β	960	0.9	7
¹⁵³ Sm 1	1.9	γ, 103	β	808	0.55	5
¹⁸⁸ Re	0.7	γ, 155	β	2120	3.1	10
¹⁶⁶ Ho	1.1	γ, 81	β	1855	2.6	10
¹⁶⁵ Dy	0.1	γ, 95	β	1289	1.3	270
¹⁷⁰ Tm	129	γ, 84	β	968	0.9	1.6 – 4.8

ცხრილი 4. საწარმოს „რადიოპრეპარატი“ მიერ გამოშვებული რადიოფარმაცევტული საშუალებები და წამლები.

#	რადიოფარმაცევტული საშუალებები და წამლები	ბირთვული მედიცინის პროგრამები
1	სამარიუმი – ¹⁵³ Sm ოქსაბიფორი	საანესთეზიო პრეპარატი მეტასტაზური და ანთებით დესტრუქციული ძვლოვანი ქსოვილების სამკურნალოდ
2	¹⁹⁸ Au ოქრო, ეტიკეტირებული როგორც კომიზოლი	ღვიძლში სისხლის ნაკადისა და ლიმფური კვანძების სკანირება
3	ნატრიუმის ³² P-ფოსფატის ხსნარი	პოლიციტემიის, თრომბოციტემიის, ლეიკემიისა და ნეოპლასტიკური ჰემატოლოგიური დარღვევების მკურნალობა
4	ნატრიუმი-იოდის ჰიპურატი, ეტიკეტირებული როგორც ¹³¹ I	თირკმელების ფუნქციური მდგომარეობის დიაგნოსტიკა
5	NaI-ის იზოტონიკი ხსნარში ¹³¹ I-თან ერთად	ტოქსიკური ჩიყვისა და ფარისებრი ჯირკვლის კიბოს მკურნალობა
6	ბენგალის ვარდი, ეტიკეტირებული როგორც იოდი-131	ღვიძლისა და სანაღვლე გზების ფუნქციური მდგომარეობის ჩვენება

აღნიშნულის საილუსტრაციოდ **ცხრილში 4** ნაჩვენებია საწარმოს „რადიოპრეპარატი“ ის პროდუქცია, რომელიც განკუთვნილი იყო ბირთვული მედიცინისათვის. ესაა სათანადოდ ეტიკეტირებული რადიოფარმაცევტული საშუალებები და წამლები

კომპანია „რადიოპრეპარატი“ ასევე აწარმოებს $^{99}\text{Mo}/^{99}\text{Tc(m)}$ სორბციის გენერატორს, რომლის გამორეცხვაც წარმოქმნის სტერილურ, პიროგენისაგან თავისუფალ იზოტონურ ნატრიუმის პერტექნეტატის ხსნარს $^{99}\text{NaTc(m)}\text{O}_4$ 5550 მეგაბკ აქტივობით ტვინის სიმსივნეებისა და ცენტრალური და პერიფერიული ჰემოდინამიკის დიაგნოსტიკისათვის.

რადიაციული მედიცინის მეთოდებისა და რადიაციის შესაბამისი წყაროების ეფექტურად და უსაფრთხოდ გამოყენებისათვის ძალზე მნიშვნელოვანია ამ პროცედურებში სამედიცინო ფიზიკოსების ჩართულობა და მათი პროფესიული კვალიფიკაცია. ამიტომ ქვემოთ შევჩერდებით ამ მოთხოვნადი მიმართულების სპეციალისტების მომზადების საკითხების ორ თანამედროვე კვლევაზე.

მოხსენებაში [14] აღინიშნა, რომ დღეს უმაღლეს სამედიცინო სკოლაში განათლების მაღალი ხარისხის მიღწევა შეიძლება უზრუნველყოფილი იყოს მხოლოდ მეცნიერების, განათლებისა და ტექნოლოგიური ინოვაციების ინტეგრაციის გზით, რაც, ტრადიციულ სალექციო და სემინარულ კრედიტთა სისტემასთან ერთად, ეფექტურად იყენებს სხვადასხვა ახალ საგანმანათლებლო ტექნოლოგიას, როგორიცაა:

- სტუდენტზე ორიენტირებული სწავლების ტექნოლოგია, რომელიც გულისხმობს დიფერენცირებულ მიდგომას სტუდენტის ინტელექტუალური განვითარების დონისა და მისი შესაძლებლობების გათვალისწინებით. ეს მეთოდი შესაძლებელს ხდის აზროვნების სტერეოტიპების დაძლევას, მსმენელთა შემოქმედებითი პოტენციალის გაზრდას, პრობლემების გადაჭრის უნარ-ჩვევების გამომუშავებას, რაც მომავალში მათ აყალიბებს სამედიცინო ფიზიკის კონკურენტუნარიან სპეციალისტებად.
- განათლების განვითარების ტექნოლოგია სტუდენტებს ასწავლის კლინიკური სიტუაციების მაგალითზე, რაც უზრუნველყოფს აქტიურ მომზადებას მომავალი პროფესიული საქმიანობისათვის თანამედროვე ჯანდაცვის კონტექსტში. ამ მიზნით პრაქტიკული სავარჯიშოებში ფართოდ გამოიყენება მოდელირება ანუ რეალური ცხოვრებისეული სიტუაციის გათვალისწინება და სიტუაციური დავალება. მოდელირება ხასიათდება სასწავლო პროცესში სტუდენტთა ჩართულობის მაღალი ხარისხით და მყისიერი უკუკავშირით. ეს საშუალებას აძლევს სტუდენტებს გამოიყენონ საკუთარი ცოდნა, განიცადონ პასუხისმგებლობა გადაწყვეტილების მიღებაზე „რეალურ“ სიტუაციებში მათი გადაწყვეტილებების შედეგების გაანალიზებით და განვითარონ შესაბამისი უნარები.
- სწავლების პრობლემაზე ორიენტირებული ტექნოლოგია ითვალისწინებს პრობლემური სიტუაციის შექმნას, რაც სტუდენტისათვის ინტელექტუალურ სირთულეს წარმოადგენს და მას უბიძგებს გამოსავლის ძიებისაკენ. ეს ტექნოლოგია მოიცავს პრობლემისადმი მიძღვნილ ლექციებს, სემინარებს, სასწავლო დისკუსიებს, საგანმანათლებლო კვლევით სამუშაოებს. პრობლემაზე დაფუძნებული სწავლებაც მოიცავს „შემთხვევის ტექნოლოგიებს“ (კონკრეტული რეალური პროფესიული სიტუაციის წერილობითი აღწერა), რომლებიც ხელს უწყობენ შესწავლილი საკითხებისადმი შემეცნებითი ინტერესის ზრდას,

კვლევის, კომუნიკაციისა და შემოქმედებითი გადაწყვეტილების მიღების უნარების განვითარებას.

- მოდულური ვარჯიშის ტექნოლოგია ქმნის პირობებს სტუდენტთა აზროვნების, მეხსიერების, შემოქმედებითი მიდრეკილებებისა და შესაძლებლობების განვითარებისათვის, ასტიმულირებს სტუდენტთა საგანმანათლებლო და შემეცნებით საქმიანობას, აორგანიზებს მათ პროფესიული სამეცნიერო ცოდნის, უნარებისა და შესაძლებლობების დასაუფლებლად. აღსანიშნავია, რომ დისტანციური სწავლება სტუდენტებს ინფორმაციის არატრადიციულ წყაროებზე წვდომას აძლევს, ზრდის დამოუკიდებლად მუშაობის ეფექტურობას, უზრუნველყოფს სრულიად ახალ შესაძლებლობებს, აჩენს სტიმულს შემოქმედებითობის, სხვადასხვა პროფესიული უნარების შეძენისა და კონსოლიდაციისათვის და საშუალებას აძლევს პროფესორს გამოიყენოს სწავლების არსებითად ახალი ფორმები და მეთოდები მოვლენებისა და პროცესების კონცეპტუალური და მათემატიკური მოდელირების გზით.
- თამაშით აქტივობის ტექნოლოგიები სპეციფიკურ პედაგოგიურ პროცესს წარმოადგენს. ესაა სხვადასხვა თამაშების სახით ორგანიზების მეთოდებისა და ტექნიკების ფართო ჯგუფი. პრაქტიკული სავარჯიშოების ჩატარებისას მიზანშეწონილია გამოვიყენოთ როლური ან საქმიანი თამაშები, რომლებიც ვიზუალურია, მიიპყრობს ჯგუფის ყურადღებას და ახდენს რეალური სამყაროდან აღებული სიტუაციების სიმულირებას. ისინი აძლევენ მსმენელებს შესაძლებლობას დაინახონ, თუ რას შეიძლება გრძნობდნენ ან როგორ მოიქცნენ სხვები მოცემულ სიტუაციაში, უზრუნველყოფენ უსაფრთხო გარემოს, რომელშიც მონაწილეები შეძლებენ შეისწავლონ საკითხები, რომელთა განხილვაც მათ რეალურ ცხოვრებაში არ შეუძლიათ კომფორტულად. როლური თამაში საშუალებას გვაძლევს გამოვიკვლიოთ ალტერნატიული მიდგომები, როდესაც ვეძებთ გამოსავალს სიტუაციებიდან, შევცვალოთ ადამიანების დამოკიდებულება და ვნახოთ მათი ქმედებების გავლენა სხვებზე. საქმიანი თამაშის პროცესში აითვისება პროფესიული და სოციალური (ურთიერთობები გუნდში) ქმედებების ნორმები. უფრო მეტიც, თითოეული მონაწილე იმყოფება აქტიურ პოზიციაზე და ურთიერთობს პარტნიორებთან. და ამ ურთიერთქმედებით ის საკუთარ თავსაც უკეთ შეიცნობს.
- საინფორმაციო და საკომუნიკაციო ტექნოლოგიები არის ტექნოლოგიები ინფორმაციის გადაცემის, დაგროვებისა და დამუშავებისათვის. ამის მიღწევა შესაძლებელია „ელექტრონული სახელმძღვანელოების“, ელექტრონული ტრენაჟორების, მულტიმედიური პროგრამების, ინტერაქციული სწავლებისა და მონიტორინგის პროგრამების გამოყენებით. ლოკალური კომპიუტერული ქსელის, ელექტრონული ბიბლიოთეკის კომპლექსის შექმნა, ინტერნეტთან წვდომა დიდი რაოდენობით კომპიუტერების შეერთებით ელექტრონულ სამეცნიერო (ამ შემთხვევაში, სამედიცინო ფიზიკის) რესურსებთან სტუდენტების სწავლებაში ფართოდ გამოყენების საშუალებას იძლევა.
- სიმულაციური ტექნოლოგიები თანამედროვე სამედიცინო განათლებაში შესაძლებელს ხდის სტუდენტების (მომავალი სამედიცინო ფიზიკოსების) პრაქტიკული მომზადების ხარისხის გაუმჯობესებას. პროფესორის მეთვალყურეობის ქვეშ პრაქტიკულ მეცადინეობებზე სტუდენტს აქვს შესაძლებლობა ავტომატიზირდეს გამეორებათა მეშვეობით, განახორციელოს

გარკვეული მოქმედება სპეციალურ სამედიცინო ტრენაჟორებზე, შეიძინოს პრაქტიკული გამოცდილება და უნარები პაციენტის ჯანმრთელობისათვის ზიანის მიყენების გარეშე.

- კვლევის მეთოდი გამოიყენება შესაბამისი კათედრის სტუდენტური სამეცნიერო წრის მუშაობაში. კვლევით ექსპერიმენტულ სამუშაოს სტუდენტი სასწავლო წლის განმავლობაში სისტემატიურად ატარებს პროფესორის ხელმძღვანელობით, რაც სრულდება მისი დაცვით სტუდენტურ სამეცნიერო კონფერენციაზე.

ამრიგად, სპეციალისტების (მომავალი ფიზიკოს-ექიმების) პროფესიულ მომზადებაში თანამედროვე პედაგოგიური ტექნოლოგიების დანერგვა შესაძლებელს ხდის მომზადდეს შესაბამისი დონისა და პროფილის კვალიფიციური სპეციალისტი, შრომის ბაზარზე კონკურენტუნარიანი და კომპეტენტური თავის პროფესიაში.

სამედიცინო ფიზიკის მასწავლებლისათვის ერთერთი აქტუალური პრობლემა დღეს არის თანამედროვე საგანმანათლებლო ტექნოლოგიების შექმნა და გამოყენება პედაგოგიურ პრაქტიკაში [15]. მან არამხოლოდ უნდა მისცეს სტუდენტებს საჭირო ცოდნა სამედიცინო ფიზიკაში, არამედ დააინტერესოს კიდევ ისინი მეცნიერების ამ მიმართულებით, რაც საბოლოოდ გამოიღებს იმ შედეგს, რომ ამ სფეროში საკმარისი რაოდენობით იქნებიან კარგი სპეციალისტები და კვალიფიციური პერსონალი.

ამჟამად, განათლების სისტემაში გატარებული მასშტაბური რეფორმების ფარგლებში, მიმდინარეობს პრაქტიკული მუშაობა ფუნდამენტური სწავლების სისტემის რადიკალურად გარდაქმნის, განათლებაში მათი ინტეგრირებისა და ინფორმაციის ეფექტურად გამოყენების მიზნით. განსაკუთრებული ყურადღება ეთმობა კვლევით მუშაობას, რომელიც დაკავშირებულია განათლებაში თანამედროვე საინფორმაციო ტექნოლოგიების დანერგვასთან, პროგრამულ უზრუნველყოფაზე დაფუძნებულ სწავლების ხარისხის გაუმჯობესებასთან, ასევე პროცესის ეფექტურ ორგანიზაციაში ინტეგრირებული სწავლების შემოტანასთან. ყოველივე ეს განაპირობებს თანამედროვე სამედიცინო ფიზიკის აქტუალურ სფეროებში თრეინინგების ორგანიზების გაუმჯობესების აუცილებლობას.

ამრიგად, სამედიცინო ფიზიკის სწავლებისას შესაძლებელია მკვეთრად გაიზარდოს სწავლების თანამედროვე მეთოდებისა და ტექნოლოგიების ეფექტურობა საინფორმაციო ტექნოლოგიების მიზანმიმართული გამოყენებით. სამედიცინო ფიზიკაში სასურველია გამოყენებულ იქნას ძირითადად ორი მიმართულება იმ საგნების შესწავლისას, რომლებშიც აუცილებელია სამედიცინო ფიზიკოსის მიერ ბევრი პრაქტიკული და ლაბორატორიული კვლევის ჩატარება. პრაქტიკული გამოყენებებიდან და მოდელებიდან, განსაკუთრებით კი, იმ სიმულაციური პროგრამებიდან, რომლებიც გამოკვლეულია პროცესების მოდელირებისა და პროგრამირების მეცნიერებაში, აღსანიშნავია რეალური ობიექტების მოდელირება და შესაბამისი გამოყენებები. ამ ვირტუალური მოდელების შესწავლის პროცესში შესაძლებელია მათი განხორციელების მეთოდების შემდგომი გაუმჯობესება.

მულტიმედიური ხელსაწყოების გამოყენება მკითხველის განათლებისათვის ძალზე ეფექტურია. ამ ხელსაწყოს საშუალებით შეგვიძლია დავზოგოთ დროის საშუალოდ 30%-მდე, სწავლების ტრადიციულ მეთოდებთან შედარებით, ისე, რომ მიღებული ცოდნა დიდხანს დარჩება მკითხველის მეხსიერებაში. ცნობილია, რომ მოსმენილი ცოდნის მეოთხედი მეხსიერებაში რჩება. თუმცა მულტიმედიის გამოყენებისას ინფორმაცია მეხსიერებაში ინახება და წარმოსახვის შესაძლებლობა 25 – 30%-მდე იზრდება. ეს ცოდნა ასახულია აუდიო, ვიდეო და გრაფიკულ ფორმებში. ამ

გზით მეხსიერებაში ცოდნის შეკავება შეიძლება გაიზარდოს 75%-მდე. მულტიმედიური ტექნოლოგიების გამოყენება საგანმანათლებლო სისტემაში, კერძოდ, სამედიცინო ფიზიკის სფეროში ნიშნავს ბეჭდური სახელმძღვანელოების ელექტრონულ ვერსიებს, ელექტრონულ სახელმძღვანელოებს, ელექტრონულ პლაკატებსა და პროცესების ვირტუალურ მოდელებს, ტესტურ პროგრამებსა და ლაბორატორიულ სამუშაოებს, ვირტუალურ სტენდების შექმნას, პრობლემების ვირტუალურ გადაჭრას და ა.შ.

მნიშვნელოვანია ახალგაზრდებში ინტერესის გაღრმავება სამედიცინო ფიზიკის, როგორც მეცნიერებისადმი. ამ მიზნით სამედიცინო ფიზიკის გამოცდის ჩაბარების პროცესში საჭიროა მხოლოდ აუცილებელი ინფორმაციის შერჩევა და მონაცემების რაოდენობრივად შემცირება, სტუდენტის მიერ ახალი ცოდნის დაუფლების უნარის შესაბამისად. ვირტუალური სტენდები საშუალებას აძლევს სამედიცინო ფიზიკის მიმართულების თითოეულ სტუდენტს ტექნოლოგიური თვალსაზრისით „გაამზადოს“ მონაცემების შეყვანის საკუთარი ვიზუალიზატორები, გააკონტროლოს საკუთარი ცოდნა. განსაკუთრებით ლაბორატორიული სამუშაოს შესრულებისას არის საჭირო ამოცანის თანმიმდევრული გააზრება და კომპიუტერული ეფექტის გამო სხვებთან დაკავშირებული დროის კარგვის პრობლემის აღმოფხვრა.

ვირტუალური სტენდების სასწავლო პროცესში დანერგვის შედეგად, ტრადიციულ განათლებასთან შედარებით, უზრუნველყოფილია სპეციალისტების მომზადების საგანმანათლებლო პროცესის უფრო მაღალი ხარისხი. ეს მიიღწევა სპეციალიზებული საგანმანათლებლო და მეთოდოლოგიური პრაქტიკის გამოყენებით, რომელიც შედგება ავტომატიზებული მასწავლებლებისა და ტესტირების, ტესტების სისტემებისა და კითხვების თვითშემოწმების, საგანმანათლებლო პროცესის მეთოდოლოგიური საფუძვლის ოპერატიული ფაქტობრივი აღრიცხვისაგან.

4. რადიაციული უსაფრთხოების მონიტორინგი

4.1. რადიაციული მონიტორინგის საშუალებები

იმ ობიექტებს შორის, სადაც აუცილებელია დასაქმებული პერსონალის რადიაციული უსაფრთხოების მონიტორინგი უმნიშვნელოვანესია ატომური ელექტროსადგურები (აეს). ამიტომაც აეს-ების ექსპლუატაციის პროცესში სწრაფად ვითარდებოდა ისმ მეთოდები და აღჭურვილობა, რომლებიც გამოიყენება რადიაციულ მონიტორინგში და ამ გზით მოპოვებული მონაცემების ანალიზში. ამან საბოლოოდ აამაღლა ჯერ არსებული ხარვეზების დასაშვებობის დონე და, ამასთან ერთად, საგრძნობლად შეამცირა ელექტროსადგურების მართვაზე ადამიანური და ფინანსური რესურსების დანახარჯები. შესაბამისი კვლევა [16] ჩატარებულია შპს-ის GammaTech მიერ, რომელიც წარმოადგენს როგორც მიმწოდებელს, ასევე – დეველოპერსა და მწარმოებელს ისეთი პროდუქციისა, როგორიცაა მაიონებელ, კერძოდ, ალფა-, ბეტა- და გამა-გამოსხივებათა ნახევარგამტარული და სცინტილაციური სპექტრომეტრები და მათ ბაზაზე რადიაციის მართვისა და გაზომვის რთული ანუ ზედა დონის სისტემები.

ასეთი აღჭურვილობის გამოყენების დიაპაზონია დაწყებული ათვლის ლაბორატორიებიდან, სადაც გამოიყენება hp-Ge (ანუ მაღალი სისუფთავის გერმანიუმის კრისტალზე დამზადებული) და სცინტილაციის სპექტრომეტრები, და დამთავრებული რადიაციული უსაფრთხოების განყოფილებებით, რომლებისთვისაც ძირითადი ინტერესის საგანს სპექტრომეტრიული გამა-ვიზორები წარმოადგენენ. სწორედ ისინი

იძლევიან გამა-რადიაციული ველების ვიზუალიზაციის საშუალებას, რითაც სიდიდის რიგებით მცირდება პერსონალის ექსპოზიციის დონე, სადგურის გაჩერებათა ხანგრძლივობა და, შესაბამისად, მიიღება მნიშვნელოვანი ფინანსური ეკონომია.

რაც შეეხება რადიოაქტიური ნარჩენების დეკომისირებისა და კონტროლის ზონებს, აქ რადიოაქტიური ნარჩენების აღსარიცხად შემუშავებული პროგრამული და აპარატურული სისტემები ფუნქციონირებენ რადიოაქტიური ნარჩენების გამოსხივების გაზომვის სხვადასხვა მოდულთან ერთად. მაგალითად, ესენია ტომოგრაფიული გამა-სკანერები, მთლიანი კონტეინერების საბოლოო მართვის სისტემები ანდა მცირე ზომის საგნების მართვის მოდულები.

კონკრეტულ რეგიონში რადიაციული მდგომარეობა ისეთ ფაქტორებზეა დამოკიდებული, როგორიცაა ტერიტორიის გარე რადიაციული გამა-ფონი, ტერიტორიის ბუნებრივი მახასიათებლები, კერძოდ, კოსმოგენური წარმოშობის გამა-გამოსხივების ინტენსიურობა, ბუნებრივი რადიოაქტიური ელემენტების სპეციფიკური აქტივობა ზონაში, ჰაერი, ნიადაგი და წყალი. ტერიტორიის რიგი რადიაციული ფაქტორების (კოსმოგენური, ფონური, სამრეწველო) გარემოსათვის მნიშვნელობა დადგენილია და რეგულირდება საერთაშორისო და კონკრეტული ქვეყნების დოკუმენტებით. კვლევაში [17] აღწერილია ათზე მეტი რადიაციული დოზიმეტრიული მეთოდი ურანის წარმოების ყველა რადიაციულ სახიფათო ფაქტორიდან ჯამური ეფექტური წლიური დოზის გამოსათვლელად. საქმე ეხება ურანის საწარმოების პერსონალის წლიური ეფექტური დოზის დაანგარიშებას და მის დაკავშირებას მთლიანად რეგიონში არსებულ რადიაციულ სიტუაციასთან.

მოსახლეობის მაქსიმალური ჯამური წლიური ეფექტური დოზად დადგენილია 2.0 მზვ, ხოლო B და A კატეგორიის მუშაკებისთვის 5.0 და 20.0 მზვ, შესაბამისად. გამა-გამოსხივების ტექნოგენური წყაროებიდან რადიაციის წლიური ეფექტური დოზები ექსპოზიციის დოზის სიჩქარის გაზომვისას გამოითვლება გამა-გამოსხივების საშუალო წლიური ექსპოზიციის დოზის სიჩქარის მნიშვნელობებიდან სამუშაო ადგილებზე დედამიწის ზედაპირიდან ან ოთახების იატაკიდან 1 მ სიმაღლეზე. ეს უკანასკნელი ტიპური სიდიდეა მოცემული ტერიტორიისათვის ღია სივრცეში ან ისეთი შენობების დაკვირვების ზონების გარეთ მუშაობისას, რომლებიც აგებულია იმავე ადგილზე და იმავე სამშენებლო მასალებისაგან და რომელშიც იმყოფებიან A ან B კატეგორიის პირები.

რადიაციის წლიური ეფექტური დოზა B კატეგორიის მოსახლეობაში, რომლებიც ცხოვრობენ შესაბამისი საწარმოებისა და დაწესებულებების სადამკვირვებლო ზონებში, გამოითვლება ეფექტური წლიური დოზიდან, რომელიც დაკავშირებულია რადონის ეკვივალენტური წონასწორული მოცულობითი აქტივობის შედეგად ატმოსფერულ ან სამუშაო ოთახების ჰაერიდან (A და B კატეგორიებისათვის) შიდა დასხივებასთან. თავის მხრივ, შიდა დასხივების ეფექტური წლიური დოზა განპირობებულია რადონის ^{222}Rn და ^{220}Tn შვილობილი იზოტოპების ეკვივალენტური წონასწორული მოცულობითი აქტივობის მნიშვნელობებით. იგი ახასიათებს ადამიანის მთელი სხეულის და მისი ცალკეული ორგანოებისა და ქსოვილების დასხივების გრძელვადიანი შედეგების რისკის დონეს, მათი რადიომგრძნობელობის გათვალისწინებით, და წარმოადგენს ორგანოებსა და ქსოვილებში ეკვივალენტური დოზის პროდუქტების ჯამს შესაბამისი შეწონის ფაქტორებით.

რადიაციის ეფექტური დოზები ჰაერში გამოითვლება რადონის ხანგრძლივი მოქმედების პროდუქტების არსებობის და, კერძოდ, ხანგრძლივი აქტივობის ალფა-რადიონუკლიდების აეროზოლურ ფრაქციებში არსებობის გათვალისწინებით.

შესაბამისი ფორმულით მხედველობაში მიიღება აგრეთვე საშუალო წლიური ჯამური საერთო და სპეციფიკური ალფა-აქტივობების ფონური მნიშვნელობები ოთახის ჰაერში, 3 მ/წმ-მდე სიჩქარის ქარის ალბათობა მოცემულ ტერიტორიაზე, ექსპოზიციის ფაქტორივი დრო წლის განმავლობაში და შიდა დასხივების ეფექტური დოზა მოხმარებული სასმელი წყლის აქტივობის გამო.

სასმელი წყლით მიღებული რადიონუკლიდების ეფექტური დოზის გაანგარიშება მოსახლეობის კრიტიკული ჯგუფებისა და B კატეგორიის მუშებისათვის ხდება ფორმულით, რომელიც ითვალისწინებს რადიონუკლიდების საშუალო წლიური ალფა-და ბეტა-აქტივობებს სასმელ წყალში და სასმელი წყლის წლიური მოხმარებას (მოსახლეობისთვის აღებულია 800, ხოლო B კატეგორიის მუშაკებისათვის – 230 ლ).

ზემოთ აღნიშნული მეთოდების გამოყენებით შესაძლებელია რადიაციულად სახიფათო ფაქტორებიდან ჯამური ეფექტური წლიური დოზის გამოთვლა და მისი დაკავშირება რეგიონის რადიაციულ სიტუაციასთან. შეგვიძლია დავასკვნათ, თუ რომელი რადიაციული ფაქტორია ამ რეგიონში დოზის გამომუშავებისათვის მთავარი. ძირითადი ფაქტორის განსაზღვრით კი შევძლებთ ვიმოქმედოთ რეგიონში რადიაციული მდგომარეობის გასაუმჯობესებლად.

მოხსენებაში [18] განხილულია კვლევითი ბირთვული რეაქტორების მახლობლად არსებული ნეიტრონული ველების მონიტორინგის პრობლემა. აქ ნეიტრონული გამოსხივება ძირითადად გვხვდება რეაქტორის ინსტალაციის ბიოლოგიური დაცვის უკან. ვინაიდან რეაქტორის გულში წარმოქმნილ პირველად ნეიტრონებს მაღალი ენერგია აქვთ, მათ ანელებენ მოდერატორში ბირთვულ საწვავთან ეფექტური ურთიერთქმედების მიზნით. ბიოლოგიური დამცავის სპექტრი შეიცავს ნეიტრონებს მთელ ენერგეტიკულ ინტერვალში 0.025 ევ-დან 20 მეგაევ-მდე. ადგილი აქვს სპექტრის ფორმასა და გაზომვის წერტილზე ძლიერ დამოკიდებულებას. ნეიტრონულ სპექტრზე მნიშვნელოვნად ზემოქმედებს გარემოში მათი განზნევა.

პერსონალური დოზის გაზომვისას საჭიროა ვიცოდეთ არამხოლოდ ნეიტრონულ ნაკადში ენერგიის სიმკვრივის განაწილება: ამ მიზნისათვის კუთხური განაწილებაც საინტერესოა. ნეიტრონულ ენერგიაზე ოპერაციათა რაოდენობების ძლიერი დამოკიდებულების გამო, პერსონალური ეფექტური დოზის ადეკვატური შეფასება შეიძლება განხორციელდეს ნეიტრონული ველების ყველა მახასიათებლის მხედველობაში მიღებით. მიუხედავად იმისა, რომ ბევრი კვლევითი ბირთვული რეაქტორი აშენებულია და ერთიდაიგივე პროექტის ფარგლებში, მათ ნეიტრონულ ველებს რეაქტორული დარბაზების ურთიერთშესაბამის წერტილებში განსხვავებული მახასიათებლები აქვთ. ამის მიზეზია რეაქტორების გულის სხვადასხვა შემადგენლობა და სხვადასხვა ტიპის ბირთვული საწვავის გამოყენება.

ნეიტრონული ნაკადის სიმკვრივის ენერგიისა და კუთხის მიხედვით განაწილება გაზომილია იმ წერტილებში, სადაც გარემოს ნეიტრონული დოზის ეკვივალენტური გაზომვის სტაციონარული სისტემაა განლაგებული. ოპერაციათა რაოდენობები და ეფექტური დოზა ფასდებოდა გაზომილი მნიშვნელობებით. ნეიტრონული გამოსხივების წვლილი დოზის სიჩქარეში მერყეობდა 5-დან 60%-მდე.

ნეიტრონული ნაკადის სიმკვრივის ენერგიის მიხედვით განაწილებას განსხვავებული ფორმა აქვს, მაგრამ ყოველთვის შეიცავს სწრაფ კომპონენტებს. ნეიტრონული ნაკადის სიმკვრივის კუთხურ განაწილება ძირითადად იზოტროპულია, მაგრამ ზოგიერთ შემთხვევაში შეიძლება მიმართული იყოს. გარემოს დოზის ეკვივალენტი მერყეობს 51-დან 137 პზვ/სმ²-მდე. უბნის სპეციფიკური კორექტირების

ფაქტორები უნიკალურია თითოეული რეაქტორისათვის, მათი დიზაინის მახასიათებლების გამო და მერყეობს 0.03-დან 0.43-მდე ინტერვალში.

აგრეთვე შესწავლილია [19] ისეთი საინფორმაციო სისტემების იმპლემენტაციის მიზანშეწონილობა, რომლებიც განკუთვნილია მრავალჯერად რენტგენულ და რადიოლოგიურ კვლევებთან დაკავშირებული სამედიცინო რისკების შეფასების, წინასწარმეტყველებისა და რეგისტრირებისათვის. მაიონებელი გამოსხივების გამოყენებამ მედიცინაში, განსაკუთრებით მრავალჯერადი რენტგენოლოგიური გამოკვლევებით, შეიძლება გამოიწვიოს არასასურველი შედეგები პაციენტების ჯანმრთელობისათვის. ესაა ე.წ. სტოქასტიური ანუ სავარაუდო ეფექტები. არაერთმა მულტიცენტრულმა კვლევამ აჩვენა ონკოლოგიური ავადობის რისკის ზრდა იმ ადამიანებისათვის, რომლებმაც გაიარეს განმეორებითი CT-კვლევები ბავშვობაში. ამ და სხვა მსგავსმა მონაცემებმა გამოიწვია ყურადღების გამახვილება პროცედურებზე რენტგენოლოგიური გამოსახულების დანიშვნის, დასაბუთებისა და ჩატარებისათვის, განსაკუთრებით კი მრავალჯერადი კვლევებისათვის.

შედეგად საერთაშორისო და ეროვნულ დონეებზე მკაფიოდ იქნა განსაზღვრული ნორმები და მოთხოვნები შესაძლო სტოქასტიკური ეფექტების რისკის შესაფასებლად და პაციენტის ინფორმირებისათვის სამედიცინო რენტგენოგრაფიის დაგეგმვისა და დასაბუთებისას (აესს-ის უსაფრთხოების ძირითადი საერთაშორისო სტანდარტების მოთხოვნა 36, პუნქტი 3.150; რადიაციული დაცვის საერთაშორისო სტანდარტები UNSCEAR და ICRP).

დასრულდა და დაიტესტა საინფორმაციო სისტემა, რომლის დანიშნულებაც არის მრავალჯერადი სამედიცინო რენტგენოლოგიური დასხივების არასასურველი სტოქასტიკური შედეგების განვითარების ინდივიდუალური რისკის პროგნოზირება და რეგისტრირება ინტერაქციულ რეჟიმში. სისტემის დამატებითი ფუნქციაა ეფექტური დოზების შესახებ ანალიტიკური ანგარიშის ავტომატური მომზადება.

4.2. რადიაციის იზოტოპური წყაროები და დოზიმეტრები სბმც-ში

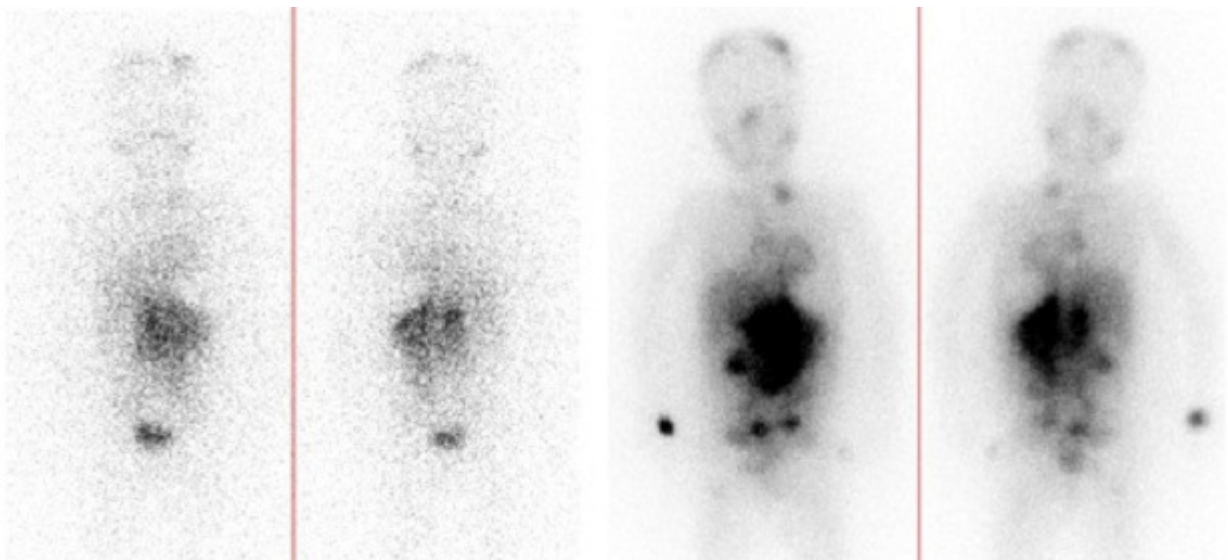
თბილისის სხივური და ბირთვული მედიცინის ცენტრში (სბმც) გამოიყენება შემდეგი რადიოიზოტოპური წყაროები:

- იოდის ^{131}I იზოტოპი, რომელიც ძირითადად (90%) ასხივებს ბეტა-ნაწილაკებს ენერგიით 606 კეე და გამა-ქვანტებს (10%) ენერგიით 364 კეე [20], გამოიყენება ვიზუალიზაციისათვის. ^{131}I -ის აქტივობა ადამიანის ორგანიზმში წარმოდგენილია **სურათზე 3**. ნახევარდაშლის პერიოდია 8.02 დღე. დიდი რაოდენობის ^{131}I -ის გარე ზემოქმედებამ შეიძლება გამოიწვიოს თვლებისა და კანის დამწვრობა. შიდა ზემოქმედებას კი შეუძლია გავლენა მოახდინოს ფარისებრ ჯირკვალზე.
- ტექნეციუმის იზოტოპი ^{99}Tc [21], როგორც რადიოფარმაცეპტი, გამოიყენება ადამიანის ძვლოვანი სისტემის სცინტიგრაფიისათვის, გამა-კამერაზე მისი ვიზუალიზაციისათვის. შემთხვევათა 89.1%-ში გამა-კვანტების ენერგიაა 140.51 კეე, ნახევარდაშლის პერიოდი – 6 სთ.

თბილისის სხივური და ბირთვული მედიცინის ცენტრის პერსონალის მიერ მიღებული რადიაციული დოზების გასაზომად გამოიყენება ორი ტიპის დოზიმეტრი:

- TLD, ეს არის თერმოდინამიკური დოზიმეტრი, რომელიც ზომავს მაიონებელ რადიაციას მასში ენერგიის დაგროვებით [22]. მაიონებელი რადიაციის ზემოქმედებით ხდება ელექტრონების აღზნება და მათი

შენარჩუნება ამ მდგომარეობაში. შემდგომი გათვლით გამოსხივდება ხილული სინათლე, რომლის ინტენსიურობაც პირდაპირპროპორციულია დაგროვილი ენერგიისა. მგრძნობელობა შეადგენს 0.1 მზვ-ს. ამ ტიპის დოზიმეტრებს, ჩვეულებრივ, ამზადებენ კალციუმისა CaF_2 და ლითიუმის ფტორიდების LiF კრისტალებისაგან. კალციუმის ფტორიდი ძირითადად გამოიყენება გამა-გამოსხივების დეტექტირებისა და გაზომვისას, ხოლო ლითიუმის ფტორიდი, აგრეთვე, ნეიტრონული გამოსხივებისთვისაც. როცა მაიონებელი რადიაცია ხვდება დეტექტორზე (უფრო ზუსტად, მის ჩიპზე), მისი სტრუქტურა ოდნავ იცვლება. თერმოლუმინესცენტურ მასალაში აღგზნებულმა ელექტრონებმა შეიძლება მიაღწიონ გამტარებლობის ზონას. ამ შემთხვევაში სტრუქტურის დეფექტები აღარ აძლევენ მათ საშუალებას, რომ დატოვონ ეს ზონა – ელექტრონები „დამწყვდეული“ რჩებიან გამტარებლობის ზონაში. სწორედ ჩაჭერილ ელექტრონებთანაა დაკავშირებული დაგროვებული ენერგია. რომ დავადგინოთ შთანთქმული დოზა TLD-წამკითხველით, უნდა მოხდეს ჩიპის გახურება. ამ დროს დეფექტების მიერ ჩაჭერილი ელექტრონები ბრუნდებიან საწყის მდგომარეობაში და ასხივებენ ხილული სინათლის დიაპაზონის ფოტონებს. წაკითხვის პროცედურის დასრულების მერე ჩიპი ხურდება კიდევ უფრო მაღალ ტემპერატურამდე, რომელიც აუცილებელია ყველა „დამწყვდეული“ ელექტრონის გასათავისუფლად, რის შემდეგაც დოზიმეტრი უკვე მზადაა ახალი გაზომვისათვის. როგორც ითქვა, ამ ტიპის დოზიმეტრებში ყველაზე ხშირად გამოყენებული მასალაა ლითიუმის ფტორიდი. თუმცა, ასევე გვხვდება ლითიუმის ბორატსა და სულფიდზე დამზადებული TLD-დოზიმეტრებიც.



სურათი 3. იოდის ^{131}I იზოტოპის რადიოაქტივობა ადამიანის ორგანიზმში.

- OSL-დოზიმეტრები გამოიყენება რენტგენის, გამა-, ბეტა- და ნეიტრონულ გამოსხივებათა მონიტორინგისათვის [23]. ისინი გამოირჩევა მაღალი მგრძნობიარობით. ხშირად მუშა მასალაა ბერილიუმის ოქსიდი BeO , რომელიც შეიცავს კრისტალური სტრუქტურის ისეთ დეფექტებს, რომლებზეც ჩაიჭირება მაიონებელი რადიაციის მეშვეობით გათავისუფლებული ელექტრონები. OSL-

ტექნოლოგია, გახურებით სტიმულირების ნაცვლად, იყენებს სტიმულირებას სინათლით. ამგვარი სტიმულირების შემდეგ გამოსხივდება ხილული სინათლე, რომლის ინტენსიურობაც იზომება ფოტოჩამკითხველით და ამ გზით დგინდება დოზა. ბერილიუმის ოქსიდის გარდა, OSL-დოზიმეტრები ალუმინის ოქსიდზეც Al_2O_3 მზადდება.



ხედი წინიდან



ხედი უკნიდან

სურათი 4. დოზიმეტრი UD-802.

წინამდებარე სტატიაში ვეყრდნობით გაზომვებს, რომლებიც ჩატარდა UD-802 მარკის დოზიმეტრების გამოყენებით. მისი წინა და უკანა ხედები ნაჩვენებია **სურათზე 4**.

4.3. სბმც-ის პერსონალის რადიაციული უსაფრთხოების მონიტორინგის შედეგები

თბილისის სხივური და ბირთვული მედიცინის ცენტრში რადიაციულ მონიტორინგს ექვემდებარება სხივური მედიცინის განყოფილების და ბირთვული მედიცინის განყოფილების პერსონალი. ქვემოთ მოკლედ არის აღწერილი მათი მოვალეობები.

სხივური მედიცინის განყოფილება

ექიმი – რადიაციული თერაპევტი / რადიაციული ონკოლოგი განსაზღვრავს ყველა იმ მეთოდს, რომელიც საჭიროა კონკრეტული პაციენტის მკურნალობისათვის. ის აკონტროლებს პაციენტის ჯანმრთელობის მდგომარეობას სხივური თერაპიის განმავლობაში.

ექიმი საჭიროებისამებრ ესწრება უშუალოდ მკურნალობის პროცესს, რა დროსაც შეიძლება მიიღოს დასხივების დოზა.

რეზიდენტი – რეზიდენტის მოვალეობაა, რომ გაუწიოს ექიმს დახმარება ყველა იმ საქმიანობაში, რასაც მოიცავს პაციენტის მკურნალობის პროცედურა; აკონტროლოს პაციენტის ჯანმრთელობის მდგომარეობა და, ექიმთან შეთანხმებით, დანიშნოს შესაბამისი მედიკამენტური მკურნალობა; საჭიროების შემთხვევაში დაესწროს მკურნალობის პროცესს.

ვინაიდან რეზიდენტს ისევე, როგორც სხვა სამედიცინო პერსონალს, უწევს რადიაციის საკონტროლო ზონაში ყოფნა, ისიც იღებს რადიაციულ დოზას.

სამედიცინო ფიზიკოსი – ესაა პერსონალის წევრი, რომლის მთავარი მოვალეობაც არის პაციენტის „დაგეგმარება“ თერაპიისათვის ანუ პროცედურის უსაფრთხო გეგმის შედგენა, რის მეშვეობითაც მოხდება მისი დასხივება.

მას ასევე ევალება ჩაატაროს შედგენილი გეგმის ხარისხის კონტროლი: დარწმუნდეს მის უსაფრთხოებასა და სისწორეში. ვინაიდან კონტროლი გულისხმობს ფანტომის დასხივებას, მან თავადაც შეიძლება მიიღოს რადიაციული დოზა.

ტექნიკოსი – რადიაციული თერაპიის ტექნიკოსი ვალდებულია უზრუნველყოს ყველა ის პროცედურა, რომელიც კი აუცილებელია გამართული სხივური თერაპიის რეალიზებისათვის. მისი უშუალო მოვალეობებია:

- ჩაუტაროს პაციენტს ინსტრუქტაჟი და მოამზადოს მკურნალობისათვის
 - უზრუნველყოს პაციენტის დასასხივებლად მომზადება და მისი ფიქსირება დასხივების პროცესში
 - დაასხივოს პაციენტი სწორ დროს და სწორ ადგილას
 - ჩაუტაროს პაციენტს კომპიუტერული ტომოგრაფია
- ტექნიკოსების სამუშაო წარმოებს უშუალოდ აპარატურასთან, ბუნკერში, რის გამოც ტექნიკოსები იღებენ რადიაციულ დოზებს.

ბირთვული მედიცინის განყოფილება

ექიმი – ბირთვული მედიცინის ექიმი განსაზღვრავს, თუ რა აქტივობის რადიოფარმაკრეპარატი მიაწოდოს ამა თუ იმ პაციენტს; აკონტროლებს პაციენტების ჯანმრთელობის მდგომარეობას.

საჭიროების შემთხვევაში ესწრება სცინტიგრაფიის პროცედურას, რა დროსაც შეიძლება მიიღოს დასხივების დოზა.

ექთანი – ექთნის მოვალეობაა მიაწოდოს პაციენტს რადიოფარმაკრეპარატი; გაუწიოს მეთვალყურეობა პალატაში მყოფ პაციენტს, რომელიც გახდა გამოსხივების წყარო და საჭიროების შემთხვევაში გაუწიოს მას ნებისმიერი სახის დახმარება.

ექთნის სამუშაო წარმოებს უშუალოდ რადიოფარმაკრეპარატებთან და რადიაციის წყარო პაციენტებთან, რის გამოც ისიც იღებს რადიაციულ დოზას.

სამედიცინო ფიზიკოსი – სამედიცინო ფიზიკოსი უზრუნველყოფს რადიოფარმაკრეპარატთა კონტროლს; ზომავს მათ აქტივობას; ექიმის დანიშნულების შესაბამისად კონკრეტული პაციენტისათვის ამზადებს საჭირო აქტივობის რადიოფარმაკრეპარატს. პაციენტებს უტარებს ინსტრუქტაჟს.

სამედიცინო ფიზიკოსის სამუშაო წარმოებს რადიოფარმაკრეპარატებთან, რის გამოც ისიც იღებს რადიაციულ დოზას.

ტექნიკოსი – ტექნიკოსი სამედიცინო ფიზიკოსთან ერთად ამოწმებს რადიოფარმაკრეპარატების აქტივობას და ახარისხებს მათ; უზრუნველყოფს რადიოფარმაკრეპარატების მიტანას შესაბამის პაციენტებამდე. ასევე მისი მოვალეობაა, რომ თითოეულ პაციენტს ჩაუტაროს სცინტიგრაფია.

ტექნიკოსის სამუშაო წარმოებს რადიოფარმაკრეპარატებთან, რის გამოც ისიც იღებს რადიაციულ დოზას.

ამრიგად, ყველა ზემოთ ჩამოთვლილი საქმიანობისას იქმნება იმის საშიშროება, რომ სამედიცინო პერსონალმა მიიღოს რადიაციული დასხივება, რის გამოც აუცილებელია უსაფრთხოების ზომების მიღება.

თბილისის სხივური და ბირთვული მედიცინის ცენტრის სხივური მედიცინის განყოფილებისა და ბირთვული მედიცინის განყოფილების პერსონალის მიერ

კვარტლურად მიღებული დოზები შეჯამებულია, შესაბამისად, ცხრილებში 5 და 6. ხაზი უნდა გაესვას იმ გარემოებას, რომ აქ გათვალისწინებულია ნულოვანი მონაცემებიც, რადგანაც ფასდება კონკრეტული პირების მიერ მიღებული დასხივება და აუცილებელია გაეცეს პასუხი კითხვას, ხომ არ აჭარბებს მის მიერ კონკრეტული წლის განმავლობაში მიღებული დოზა დადგენილ ზღვრულ დოზას. ამავე მიზეზითაა შენარჩუნებული ისეთი მაქსიმალური მნიშვნელობებიც, რომლებიც აშკარადაა ამოვარდნილი სხვა მონაცემთა რიგიდან.

ცხრილი 5. სხივური მედიცინის განყოფილების პერსონალის მიერ კვარტლურად მიღებული რადიაციის დოზები, მზვ.

პერსონალი	მინიმალური	მაქსიმალური	საშუალო
ექიმი – 1	0.262	1.900	0.685
ექიმი – 2	0.000	1.500	0.494
ექიმი – 3	0.325	0.371	0.348
რეზიდენტი – 1	0.345	0.641	0.478
რეზიდენტი – 2	0.423	1.830	0.825
რეზიდენტი – 3	0.386	6.460	1.720
რეზიდენტი – 4	0.293	1.130	0.643
სამედიცინო ფიზიკოსი – 1	0.343	1.800	0.682
სამედიცინო ფიზიკოსი – 2	0.335	1.090	0.596
სამედიცინო ფიზიკოსი – 3	0.412	1.130	0.645
ტექნიკოსი – 1	0.274	4.510	0.732
ტექნიკოსი – 2	0.000	1.000	0.494
ტექნიკოსი – 3	0.244	0.985	0.531
ტექნიკოსი – 4	0.300	1.700	0.626
ტექნიკოსი – 5	0.298	0.998	0.538
ტექნიკოსი – 6	0.237	0.908	0.569
ტექნიკოსი – 7	0.259	0.785	0.491
ტექნიკოსი – 8	0.306	0.725	0.505
ტექნიკოსი – 9	0.391	0.937	0.569
ტექნიკოსი – 10	0.508	0.536	0.522
ტექნიკოსი – 11	0.306	1.380	0.688

ცხრილი 6. ბირთვული მედიცინის განყოფილების პერსონალის მიერ კვარტლურად მიღებული რადიაციის დოზები, მზვ.

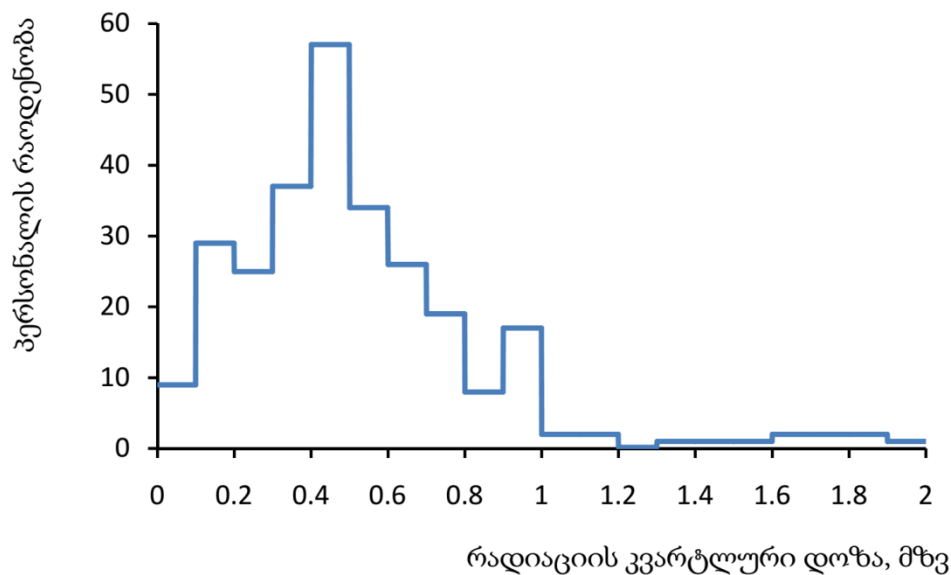
პერსონალი	მინიმალური	მაქსიმალური	საშუალო
ექიმი	0.000	0.559	0.198
ექთანი – 1	0.062	0.150	0.106
ექთანი – 2	0.000	0.729	0.302
ექთანი – 3	0.071	0.642	0.296
ექთანი – 4	0.125	0.494	0.259
სამედიცინო ფიზიკოსი	0.343	1.800	0.700
ტექნიკოსი – 1	0.000	0.968	0.384
ტექნიკოსი – 2	0.000	0.423	0.171

ცენტრის ამ ორივე განყოფილების სამედიცინო პერსონალის მიერ მიღებული რადიაციული დოზები პროფესიის / დაკავებული თანამდებობის მიხედვით შეჯამებულია ცხრილში 7.

ცხრილი 7. სხივური და ბირთვული მედიცინის ცენტრის პერსონალის მიერ კვარტლურად მიღებული დოზები პროფესიის / დაკავებული თანამდებობის მიხედვით, მზვ.

პერსონალი	მინიმალური	მაქსიმალური	საშუალო
ექიმები	0.000	1.900	0.513
რეზიდენტები	0.293	6.460	0.916
ექთნები	0.000	0.729	0.271
სამედიცინო ფიზიკოსები	0.335	1.800	0.671
ტექნიკოსები	0.000	4.510	0.532

რაც შეეხება სხივური და ბირთვული მედიცინის ცენტრის მთელი სამედიცინო პერსონალის მიერ მიღებულ დოზებს, შესაბამისი მონაცემების გაერთიანებით აგებულია სურათზე 5 წარმოდგენილი ჰისტოგრამა (ბიჯით 0.1 მზვ).



სურათი 5. რადიაციის კვარტლური დოზის სხივური და ბირთვული მედიცინის ცენტრის პერსონალზე განაწილების ჰისტოგრამა.

ამ შემთხვევაში გაზომვის ნულოვანი შედეგები ამოღებულია, რადგანაც ის შეესაბამება ისეთ კვარტლებს, რომლის განმავლობაშიც კონკრეტული პირები არ მუშობდნენ კლინიკაში. აგრეთვე ამოღებულია ორი მაქსიმალური მონაცემი: 6.460 და 4.510 მზვ, რომლებიც დაფიქსირდა, შესაბამისად, რეზიდენტისა – 3 და ტექნიკოსისათვის – 1, როგორც ამოვარდნილი მონაცემთა რიგიდან:

რეზიდენტი – 3: 0.662, 0.479, 0.386, 0.612 და **6.460**

ტექნიკოსი – 1: 0.351, 0.498, 0.479, 0.428, 0.609, 0.400, 0.700, 0.452, **4.510**, 0.905, 0.471, 0.274, 0.615, 0.387, 0.429, 0.542 და 0.394

რადგანაც ნათელია, რომ ეს შედეგები ან დოზიმეტრის მტყუნებით არის გამოწვეული ანდა რაიმე რადიაციულ ინციდენტებთანაა დაკავშირებული (მიზეზები უცნობია).

სულ 275 ანათვალი იქნა გათვალისწინებული, რომლებიც 2016 – 2020 წლების პერიოდში იქნა აღებული. სხივური და ბირთვული მედიცინის ცენტრის პერსონალის მიერ კვარტლურად მიღებული მინიმალური, საშუალო და მაქსიმალური რადიაციული დოზები, შესაბამისად, აღმოჩნდა 0.014, 0.519 და 1.900 მზვ.

კონკრეტული რიცხვითი მონაცემების უფრო დეტალური ანალიზის მცდელობას, რაც ჰისტოგრამის ბიჯის ვარირებას გულისხმობს, მივყევართ დასკვნამდე, რომ სხივური და ბირთვული მედიცინის ცენტრის სამედიცინო პერსონალის განაწილება, მათ მიერ მიღებული რადიაციული დოზების მიხედვით, მთავარი მაქსიმუმის მახლობლად გაუსის განაწილებას მოგვაგონებს. თუმცა, ამის დაბეჯითებით მტკიცება შეუძლებელია, რადგანაც მონაცემთა სიმცირე არ იძლევა არსობრივად დეტალური სტატისტიკური ანალიზი საშუალებას.

მინიმალური კვარტლური დოზა 0.014 მზვ შეესაბამება უმნიშვნელო წლიურ დოზას $0.014 \text{ მზვ} \times 4 = 0.056 \text{ მზვ}$.

რაც შეეხება საშუალო კვარტლურ დოზას 0.519 მზვ, ის შეესაბამება წლიურ დოზას $0.519 \text{ მზვ} \times 4 = 2.076 \text{ მზვ}$. ეს სიდიდე საგრძნობლად ნაკლებია, ვიდრე რდსკ-ის მიერ რეკომენდებული წლიური დასაშვები დოზა: 20 მზვ.

სხივური და ბირთვული მედიცინის ცენტრის სამედიცინო პერსონალის მიერ მიღებული მაქსიმალური წლიური დოზაც დასაშვების ფარგლებშია: $1.900 \text{ მზვ} \times 4 = 7.600 \text{ მზვ}$. თუმცა, ჩვენ მიერ სტატისტიკიდან ამოღებული მაქსიმალური დოზები 4.510 და 6.460 მზვ, მიღებული, შესაბამისად, ტექნიკოსისა – 1 და რეზიდენტის – 3 მიერ, წელიწადზე გადაანგარიშების შემთხვევაში უახლოვდება და აჭარბებს კიდევ დასაშვებ დოზას: $4.510 \text{ მზვ} \times 4 = 18.040 \text{ მზვ}$ და $6.460 \text{ მზვ} \times 4 = 25.840 \text{ მზვ}$. რამდენადაც ჩვენთვის არის ცნობილი, ამ მიზეზით ცენტრის ხელმძღვანელობამ რეზიდენტი – 3 გარკვეული ვადით ჩამოაშორა რადიაციის გამოყენებასთან დაკავშირებულ სამედიცინო პროცედურებს.

როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, არსებული მონაცემები სამედიცინო პერსონალის რადიაციული უსაფრთხოების მონიტორინგის შესახებ საკმაოდ მწირია. და ის, რაც მოიპოვება, ბადებს გარკვეულ ეჭვებს, ხომ არ არის შემცირებული რეალურთან მიმართებით.

ასე მაგალითად, 23 ქვეყნის მონაცემების გათვალისწინებით მონიტორინგის ქვეშ მყოფი სამედიცინო პერსონალისათვის რუტინული დიაგნოსტიკური რადიოლოგიის საშუალო წლიური ეფექტური დოზა დაახლოებით შეადგენს 0.5 მზვ-ს, ინტერვენციული კარდიოლოგიისათვის საშუალო წლიური ეფექტური დოზა შეფასდა, როგორც 0.7 მზვ, ხოლო ზოგადოდ ინტერვენციული პროცედურებისთვის – როგორც 1.6 მზვ.

შეიძლება ითქვას, რომ თბილისის სხივური და ბირთვული მედიცინის ცენტრში ჩატარებული მონიტორინგი იმავე რიგის სიდიდეებს იძლევა, რასაც მსოფლიოს მასშტაბით განხორციელებული მონიტორინგი. თუმცა, ამ ცენტრის შედეგები მაინც ოდნავ მაღალია ტიპურთან შედარებით.

5. დასკვნა და რეკომენდაციები

ჩატარებული კვლევა და თემის გარშემო არსებული ახალი ლიტერატურის ანალიზი საშუალებას გვაძლევს შემდეგი დასკვნები ჩამოვაყალიბოთ.

- მედიცინაში როგორც დიაგნოსტიკური, ისე – თერაპიული მიზნებისათვის რადიაციის სულ უფრო მზარდი გამოყენების შესაბამისად იმატებს არამხოლოდ პაციენტების, არამედ თავად სამედიცინო პერსონალის დასახივებასთან დაკავშირებული რისკებიც, რომელთა შემცირებისა და თავიდან აცილების ღონისძიებათა შემუშავებას საფუძველად უნდა დაედოს სამედიცინო პერსონალის რადიაციული უსაფრთხოების მდგომარეობის შეფასება მისი დეტალური და სანდო მონიტორინგის მეშვეობით.
- თანამედროვე სამეცნიერო ლიტერატურის მომოხილვა აჩვენებს, რომ ხელმისაწვდომი მონაცემები სამედიცინო პერსონალის რადიაციული უსაფრთხოების მონიტორინგის შესახებ საკმაოდ მწირია. და ასეთი მონაცემების ნაწილი ბადებს გარკვეულ კითხვებს, ხომ არ არის შემცირებული რეალურთან მიმართებით.
- სამედიცინო პერსონალის (ექიმები, რეზიდენტები, ექთნები, სამედიცინო ფიზიკოსები და ტექნიკოსები) რადიაციული უსაფრთხოების დოზიმეტრული მონიტორინგი განხორციელებულია ერთი კონკრეტული სამედიცინო დაწესებულების, სხივური და ბირთვული მედიცინის ცენტრის – სბმც (თბილისი, საქართველო), მაგალითზე 2016 – 2020 წლების მონაცემებზე დაყრდნობით.
- ამ ცენტრის შესაბამისი განყოფილებების სამედიცინო პერსონალის მიერ წლიურად მიღებული მინიმალური, საშუალო და მაქსიმალური რადიაციული დოზები, შესაბამისად, აღმოჩნდა 0.056, 2.076 და 7.600 მზვ. ამრიგად, ეს მონიტორინგი იმავე რიგის სიდიდეებს იძლევა, რასაც სხვა, მსოფლიოს მასშტაბით განხორციელებული, მონიტორინგები. თუმცა, სბმც-ის შედეგები მაინც ოდნავ მაღალია ტიპიურთან შედარებით.

იმ სტანდარტულ რეკომენდაციებს, როგორებიცაა გამოსხივების წყაროდან მანძილის გაზრდა, დასახივების ქვეშ ყოფნის დროის შემცირება და რადიაციისაგან დამცავი ფარების გამოყენება, ჩვენი აზრით, სასურველია დაემატოს ნეიტრონული დოზიმეტრია, რადგანაც რადიაციული თერაპიები ჩვეულებრივ იყენებენ მაღალი ენერგიის გამა-გამოსხივებას, რასაც შეუძლია ხელი შეუწყოს ნეიტრონების წარმოქმნას.

გარდა ამისა, პერიოდულად უნდა ტარდებოდეს სამედიცინო პერსონალის გამოკითხვა, რათა დადგინდეს რამდენად სწორად იყენებენ ისინი დოზიმეტრებს.

მადლიერება

ავტორი დიდ მადლობას მოახსენებს მისი სამაგისტრო ნაშრომის რეცენზენტს, დოქტ. ლ. ჭელიძეს მაღალი შეფასებისა და რეცენზიაში გამოთქმული საყურადღებო შენიშვნებისათვის, რომლებიც უკლებლივ არის გათვალისწინებული წინამდებარე სტატიაში.

დამოწმებანი

- [1] P. Mc Coubrie. The Rules of Radiology, 2021, Cham, Springer Nature, 213 pp.
- [2] J. Le Heron, R. Padovani, I. Smith, R. Czarwinski. Radiation protection of medical staff. Eur. J. Radiol., 2010, 76, 1, 20-23.
- [3] R. Behzadmehr, M. Doostkami, Z. Sarchahi, L. Dinparast Saleh. R. Behzadmehr. Radiation protection among health care workers: Knowledge, attitude, practice, and

- clinical recommendations: A systematic review. *Rev. Environ. Health*, 2020, 36, 2, 223–234.
- [4] I. Erkan, A. Yarenoglu, E. H. Yukseloglu, H. C. Ulutin. The investigation of radiation safety awareness among healthcare workers in an education and research hospital. *Int. J. Radiat. Res.*, 2019, 17, 3, 455–461.
- [5] S. A. Tabish. *Radiation Safety in Hospitals*, 2016, Sher-i-Kashmir, Inst. Med. Sci., 62 pp. <https://www.researchgate.net/publication/303375772>
- [6] A. Barrett, J. Dobbs, S. Morris, T. Roques. *Practical Radiotherapy Planning*, 2009, London, Hodder Arnold, 468 pp.
- [7] IAEA Radiation Protection and Safety of Radiation Sources: International Basic Safety Standards. General Safety Requirements, Part 3, 2014, Vienna, IAEA, 436 pp.
- [8] ტექნიკური რეგლამენტის – „ინდივიდუალური მონიტორინგის განხორციელებისა და კონტროლის წესის“ დამტკიცების შესახებ, 2015 წლის 20 ივლისი, თბილისი, საქართველოს მთავრობის დადგენილება # 359, 9 გვ.
- [9] ტექნიკური რეგლამენტის – „მაიონებელი გამოსხივების წყაროებთან მოპყრობისადმი რადიაციული უსაფრთხოების ნორმები და ძირითადი მოთხოვნები“ დამტკიცების შესახებ, 2015 წლის 27 აგვისტო, თბილისი, საქართველოს მთავრობის დადგენილება # 450, 52 გვ.
- [10] ტექნიკური რეგლამენტის – „სამედიცინო დასახივების სფეროში რადიაციული უსაფრთხოების მოთხოვნების“ დამტკიცების შესახებ, 2016 წლის 7 ივლისი, თბილისი, საქართველოს მთავრობის დადგენილება # 317, 129 გვ.
- [11] Yu. B. Kurashvili, D. V. Visotskiy, R. P. Kuatbekov, K. S. Nikolaeva, I. O. Daironas, E. A. Shiliaev. Nuclear medicine: Current status. Global trends. In: *Abs. Int. Conf. Mod. Prob. Nucl. Eng. Nucl. Technol.*, 2021, Tashkent, Ins. Nucl. Phys., 25–26.
- [12] I. Baymuratova, E. Kh. Bozorov, Sh. E. Khojiev, M. E. Khojieva, D. A. Kalandarova. Nanotechnology in medicine. Global trends. In: *Abs. Int. Conf. Mod. Prob. Nucl. Eng. Nucl. Technol.*, 2021, Tashkent, Ins. Nucl. Phys., 221–223.
- [13] N. O. Sodikov, Sh. R. Malikov, U. T. Ashrapov, M. U. Alieva, M. N. Sodikov, F. N. Temirov, A. Zh. Ergashev. Nuclear medicine priority areas. Global trends. In: *Abs. Int. Conf. Mod. Prob. Nucl. Eng. Nucl. Technol.*, 2021, Tashkent, Ins. Nucl. Phys., 228–230.
- [14] E. Kh. Bozorov, L. Kh. Zoirova, Sh. E. Khojiev, M. E. Khojieva, D. A. Kalandarova. Use of modern innovative educational technologies intraining competitive medical physicists. In: *Abs. Int. Conf. Mod. Prob. Nucl. Eng. Nucl. Technol.*, 2021, Tashkent, Ins. Nucl. Phys., 213–215.
- [15] E. Kh. Bozorov, J. I. Khomidjonov, Sh. E. Khojiev, M. E. Khojieva, D. A. Kalandarova. Software in the teaching processes of medical physics. In: *Abs. Int. Conf. Mod. Prob. Nucl. Eng. Nucl. Technol.*, 2021, Tashkent, Ins. Nucl. Phys., 245–246.
- [16] I. Bredikhin. Construction of ionizing radiation control and measurement systems for NPP. In: *Abs. Int. Conf. Mod. Prob. Nucl. Eng. Nucl. Technol.*, 2021, Tashkent, Ins. Nucl. Phys., 247–247.
- [17] G. M. Allaberganova, U. Z. Sharafutdinov, M. A. Mustafaev, A. M. Muzafarov. Calculation of the total effective annual dose for uranium production personnel and its relationship with the radiation situation of the region. In: *Abs. Int. Conf. Mod. Prob. Nucl. Eng. Nucl. Technol.*, 2021, Tashkent, Ins. Nucl. Phys., 252–254.

- [18] M. D. Pyshkina, A. V. Vasilyev, E. I. Nazarov, A. A. Ekin. Neutron fields at nuclear research reactors. In: Abs. Int. Conf. Mod. Prob. Nucl. Eng. Nucl. Technol., 2021, Tashkent, Ins. Nucl. Phys., 267-268.
- [19] Yu. B. Kurashvili, D. V. Vysotski, V. V. Kascheev, V. K. Ivanov, S. P. Morozov, S. A. Ryzhov. Relevance of implementation of information systems for assessment, prediction and registration of medical risks in multiple X-ray and radiological examinations. In: Abs. Int. Conf. Mod. Prob. Nucl. Eng. Nucl. Technol., 2021, Tashkent, Ins. Nucl. Phys., 285-286.
- [20] <https://www.sciencedirect.com/topics/medicine-and-dentistry/iodine-131>
- [21] <https://ehs.umich.edu/wp-content/uploads/2016/04/Technetium-99m.pdf>
- [22] <https://www.nuclear-power.com/nuclear-engineering/radiation-dosimetry/radiation-dosimeter/thermoluminescent-dosimeter-tld/tld-principle-of-operation/>
- [23] https://www.radioactivity.eu.com/site/pages/OSL_Dosimeters.htm

TECHNOLOGICAL METHOD OF INCREASING PHOTSENSITIVITY IN PHOTOCHROMIC LIQUID CRYSTAL POLYMER FILMS

L. Devadze, G. Petriashvili, A. Chanishvili, Ts. Zurabishvili,
N. Sepashvili, K. Chubinidze, Sh. Akhobadze, N. Ponjavidze

Georgian Technical University
Vladimer Chavchanidze Institute of Cybernetics
Tbilisi, Georgia
tsisanazurabishvili@yahoo.com

Accepted February 28, 2022

Abstract

Qualitatively new polymer films consisting of photochromic spiropyran doped in the liquid crystal nemato-chiral matrix has been obtained using the technological process of the microencapsulation method improved by the authors. Studies have shown that by controlling the microencapsulation process, technological characteristics of polymer films affect their photosensitivity. Reducing the microcapsules size, increasing the films thickness and their stretching result in the increased photosensitivity. The technological method of microencapsulation is proposed by the authors as one of the directions to increase the photosensitivity of photochromic liquid crystal polymer films.

1. Introduction

The placement of liquid crystal (LC) and photochromic molecules in one system makes it possible to combine synergistically their structural properties. Retaining their properties, the interaction between them gives this photochromic LC system special unique thermo-, photo- and electro-optical, as well as mechanical properties. Integration of such system with polymer enables the creation of new multifunctional polymer materials, which is very promising for the use of photochromic LC systems in modern photo-optically controlled devices to record, display and storage information.

A photochromic LC system is a composition that contains photochromic spiropyran (SP) dissolved in a cholesteric LC matrix. In such composition SP has high photosensitivity upon exposed to ultraviolet (UV) light irradiation.

This phenomenon is especially observed in a nematic-chiral LC matrix (a mixture of a spirally induced nematic LC substance with an optically active chiral additive) doped with SP. In obtained reversible SP photochromic LC system, exposure to UV light can be controlled not only by photochromic transformations but the structure of the LC matrix.

The authors studied the photosensitivity of compositions consisting of a nemato-chiral mixture doped by SP with different lengths of the alkyl radical [1]. A nemato-chiral matrix was chosen the helix pitch p of which weakly depends on the temperature T ($dp/dT \approx 0$). Such nemato-chiral mixture as a thermal indicator is characterized by an insignificant temperature shift of the selective reflection of the light wavelength (Bragg's reflection band) in the visible spectrum. If in the system the Bragg reflection band in the long-wavelength red region is distanced from the absorption band of the short-wavelength colored merocyanine form of SP, the process of coloration-decoloration caused by photo-induction can be observed [2].

From a practical point of view, it is very important to obtain polymer materials on the base of the photochromic LC composition. The polymer protects the integrated composition from external factors, preserves the photochemical stability and makes it possible to use multiple polymer material.

The photochromic LC system was introduced into the polymer by the method of microencapsulation [3, 4]. The basic principle of the method is obtaining a stable encapsulated emulsion in a dispersion system (composition-polymer solution), which is achieved by using an emulsifier. The method of encapsulation by the authors was improved by choosing glacial acetic acid as a suitable emulsifier, which does not chemically interact with SP, nematic and optically active substances and provides a stable dispersion system in polyvinyl alcohol (PVA), which contains dispersion phase-isolated, crushed compositions-aggregates of the microcapsules in the form dispersion medium of an aqueous solution of PVA [5].

In the polymer, the initial properties of the composition are fixed in a microcapsule that preserves these parameters as much as possible and ensures the production of thermochromic polymer films with high reflection intensity and photochromic LC polymer films with high photosensitivity.

Using the technological process of an innovative microencapsulation method was obtained:

- Thermochromic LC polymer films [6 – 8] consisting of a nemato-chiral mixture with different temperature ranges [9];
- An irreversible photochromic LC polymer film containing a nematic substance with a photosensitive optically active additive [10]; and
- Qualitatively a new reversible SPLC polymer films containing the nemato-chiral LC mixture doped with different lengths of the alkyl radical spiropyran SP [1, 11 – 13].

The present paper describes the technological process of the microencapsulation method of making SPLC polymer films and discusses the influence of technological characteristics of films (size of microcapsules, film thickness, stretched and non-stretched film) on their photosensitivity based on spectral and optical-microscopic studies.

The technological method of microencapsulation developed by the authors is proposed as one of the directions to increase the photosensitivity of photochromic SPLC polymer films.

2. Experimental

SPLC polymer films were obtained based on the composition consisting of an SP doped LC nemato-chiral mixture. Nemato-chiral mixtures with temperature dependence $dp/dT \approx 0$ was selected, which contains a certified nematic substance with a cyano-biphenyl group and a certified optically active additive with different ratios of components (wt.%). SP of the indoline series with different lengths of the alkyl radical at the nitrogen atom was doped in the mixture to obtain SP doped LC nemato-chiral liquid crystal composition.

Polymer films consist of one encapsulated layer containing the encapsulated composition and of two or one protective layers obtained based on different concentrations of an aqueous solution of PVA.

The technological process of making SPLC polymer films by the microencapsulation method consists of the following three stages.

2.1. Preparation of encapsulated emulsion

SP doped with a nemato-chiral composition, heated to an isotropic state, is poured in an aqueous solution of PVA. The emulsifier glacial acetic acid is added to the solution. The composition is encapsulated in a PVA solution stirring the emulsion at a constant temperature. Regulation of the stirring speed of the emulsion determines the size of the microcapsules. Encapsulated emulsion (layer) is obtained.

2.2. Obtaining of polymer film

Protective and encapsulated layers of a polymer film are obtained on the polished glass of a special drying device. An aqueous solution of PVA is poured on polished glass. After drying, a protective film layer is obtained. Then the encapsulated emulsion is poured onto the protective layer. After drying, a two-layer encapsulated polymer film is obtained. To obtain a three-layer film one protective layer is added. The thickness of the films is controlled by the concentration of the polymer and the thickness of the wire stretched over (on) the glass surface.

2.3. Stretching of polymer film

Polymer films are stretched in a special thermal chamber using a stretching device. Uniaxial deformation is carried out, after which the film sample is cooled to room temperature and removed from the stretching device.

3. Results and discussion

Elastic and homogeneous SPLC polymer films of various shapes and sizes are made following the practical requirements using the technological microencapsulated method. At all

stages of the process regulation of technological characteristics – sizes of microcapsules in film, the thickness of the film, non-stretched and stretched film – it became possible to obtain films with high photosensitivity.

The optical parameters of the polymer films were measured using a fiber-optic spectrometer Avantes–2048. Photoinduction by UV rays was performed with a lamp and filters. Microscopic investigation of the obtained films was carried out using a polarizing microscope.

Spectral and optical microscopic studies have shown that the technological characteristics of the films affect photosensitivity. In the samples of films of the same content, a change in the photosensitivity is noted by adjusting the size of the microcapsules, the thickness and the stretching of the films.

Microscopic studies of the films confirm that microcapsules in the polymer do not suffer disintegration upon the UV irradiation and temperature, which ensures maximum preservation of the properties of the composition in microcapsules (**Figures 1 and 2**). Hence the optical parameters of SPLC polymer films do not change.

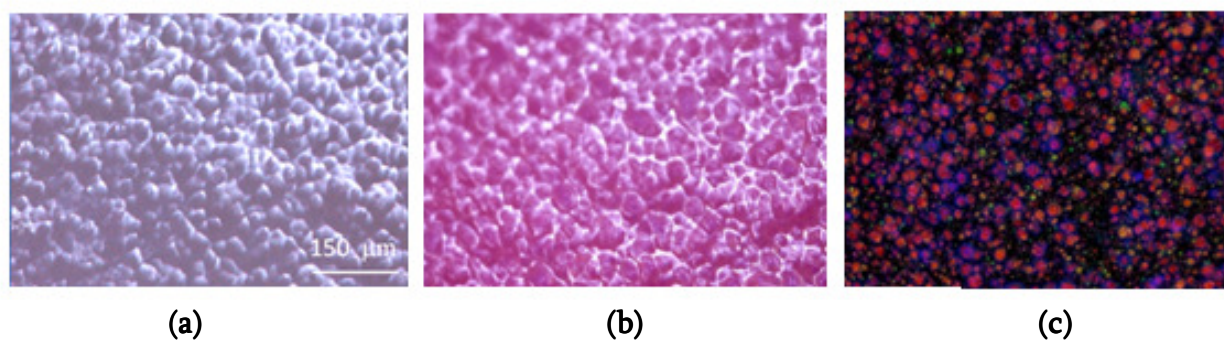


Figure 1. Microcapsules (150×) in SPLC polymer films: (a) non-irradiated, (b) irradiated with UV light and (c) in light transmission mode.



Figure 2. Non-irradiated (light) and irradiated (dark) areas in SPLC films (60×).

The encapsulated layer of SPLC polymer films was obtained on the stage of the technological process of preparing the encapsulated emulsion. By controlling the stirring speed, during the preparation process of the encapsulated emulsion, it is possible to change the size of the microcapsules containing the films, which has a significant impact on the photosensitivity of the SPLC films.

Spectral and microscopic studies have shown that a decrease in the size of the microcapsules increases both: the peak of absorption characteristic of the colored form of the SP and the intensity of reflection of the nemato-chiral matrix. Photosensitivity of polymer films of the same content, but differing in the size of the microcapsules, exhibit different

photosensitivity. The absorption peak of the films with a small size of microcapsules is significantly higher than of the films with large microcapsule, sizes – see **Figure 3**.

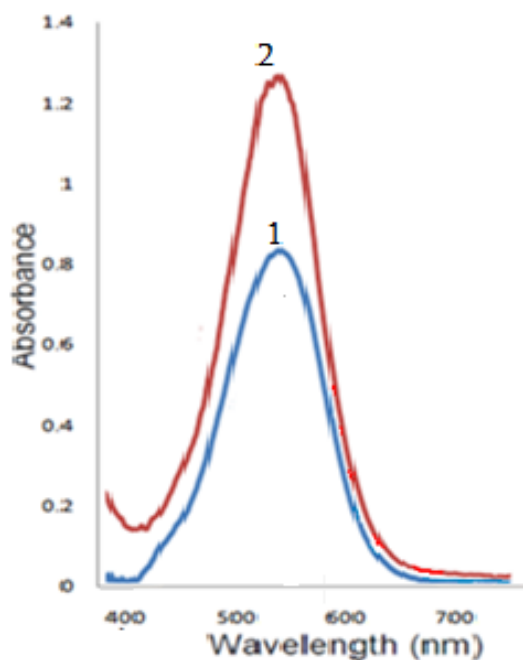


Figure 3. Absorption spectra of SPLC polymer films with same thickness (100 μm) and different sizes of microcapsules after irradiated with UV light. Films with size of microcapsules of (1) 40 – 50 and (2) 20 – 25 μm .

The phenomenon is explained by the fact that a large microcapsule of radius R can form 8 small microcapsules with a radius of $R/2$, the sum of the surface area of which is twice the area of one large microcapsule. If the whole area of large macromolecules is occupied by absorbing centers (SP molecules), the rest of the molecules cannot be activated, since only the upper layers are activated during irradiation.

A decrease in the size of microcapsules, increases their total surface. Accordingly, much more molecules are able to reach the upper layer and become activated under the influence of UV irradiation. If all parameters (extinction, concentration, film thickness) are constant and only the size of the microcapsule decreases, then at the same irradiation dose the absorption peak of films containing smaller microcapsules compared to films with the large microcapsules is caused an increase in photosensitivity of SPLC polymer films.

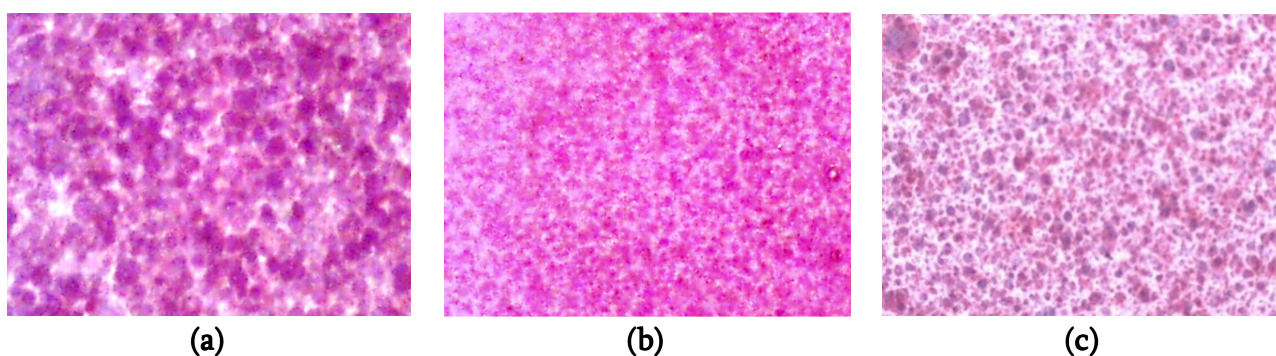


Figure 4. SPLC polymer films (200 \times) irradiated with UV light with size of microcapsules of (a) 40 – 50, (b) 30 – 35 and (c) 20 – 25 μm .

Reducing the sizes of microcapsules (**Figure 4**) enhances the contrast between irradiated and non-irradiated areas of the film which shows the increase in photosensitivity. The change of photosensitivity in polymer films with different sizes of microcapsules is well demonstrated upon information recording of SPLC polymer films under the influence of UV light (**Figure 5**).

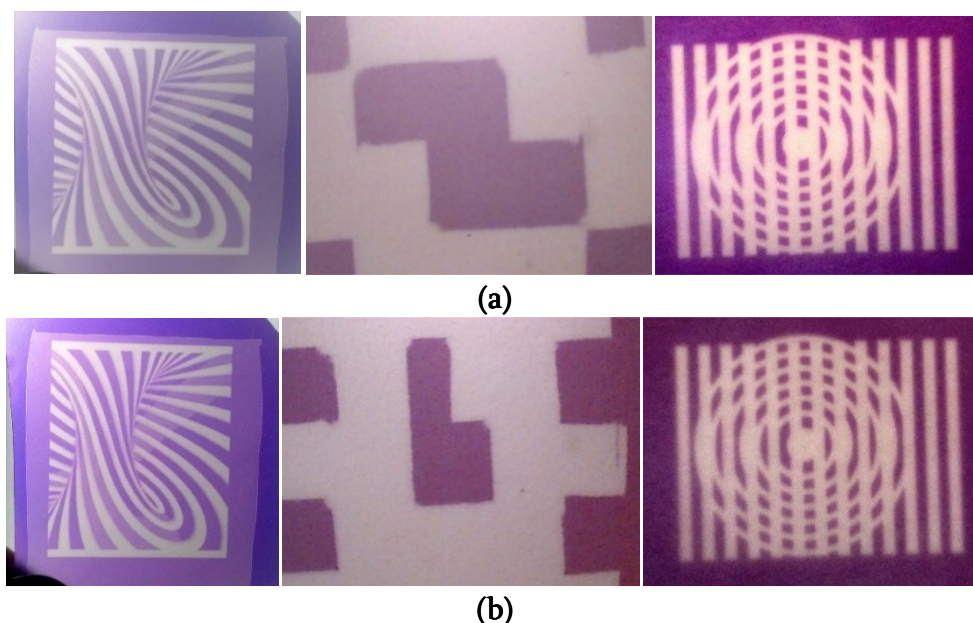


Figure 5. Optical recording images by UV light in SPLC polymer films with size of microcapsules of (a) 40 – 50 and (b) 20 – 25 μm .

SPLC polymer films of different thicknesses were obtained on a special drying device. Optical studies showed that an increase in thickness significantly increases the absorption peak characterized the photosensitivity of the polymer films and does not affect the intensity of selective reflection of the nematic-chiral matrix (**Figure 6**).

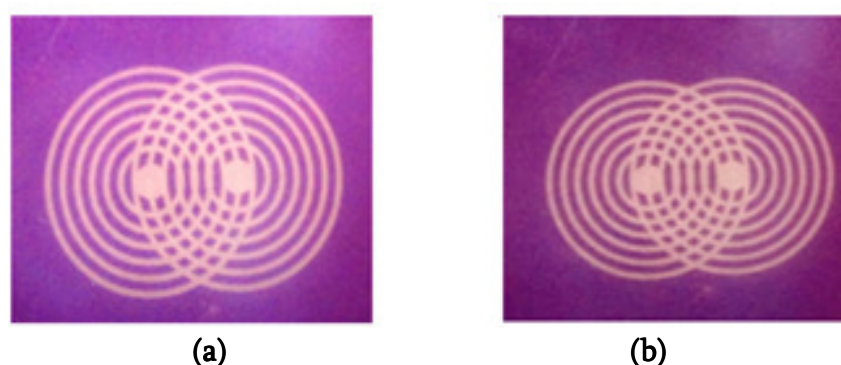


Figure 6. Optical recording images by UV light in SPLC polymer films with thickness of (a) 75 and (b) 100 μm .

At the stage of stretching of polymer films, uniaxial deformation of the SPLC polymer films occurs. By stretching of the films the uniaxially oriented polymer is formed, the macromolecules of which, straightened by their axes, are oriented predominantly along one direction, which together with the macromolecules causes the ordering orientation of the microcapsules (**Figure 7**).



Figure 7. Stretched SPLC polymer films with microcapsules.

Stretching film samples leads to the formation of a planar configuration of the oriented texture of PVA macromolecules, which ensures the production of polymer films with improved optical properties in comparison with non-stretched films of the same composition and thickness: stretching-orientation significantly increases the selective reflection of the nemato-chiral matrix [6] and improves the photosensitivity of SPLC polymer films (**Figure 8**).

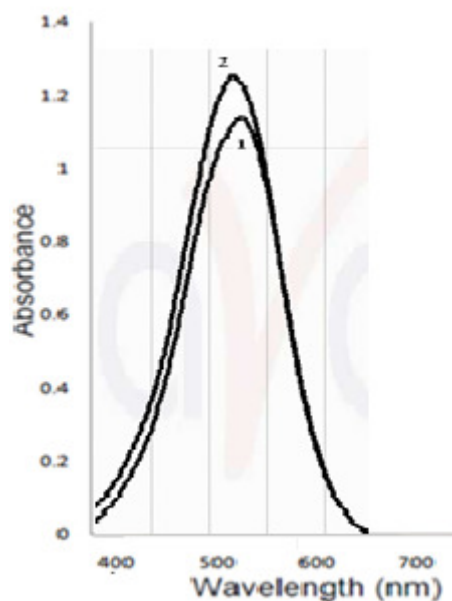


Figure 8. Absorption spectra of SPLC polymer films with same thickness (75 μm) after irradiated with UV light: (1) non-stretched and (2) stretched films.

The improvement in photosensitivity of stretched polymer films shown upon optical recording images by the UV light (**Figure 9**). The change of photosensitivity of SPLC polymer films with the different technological characteristics is clearly shown upon the recording of optical information with UV rays. Spectral and microscopic studies have shown that the sharp contrast in films that have the highest photosensitivity are stretched films containing microcapsules with a size of 20 – 25 μm and the thickest films with a thickness of 100 μm (**Figure 10**).

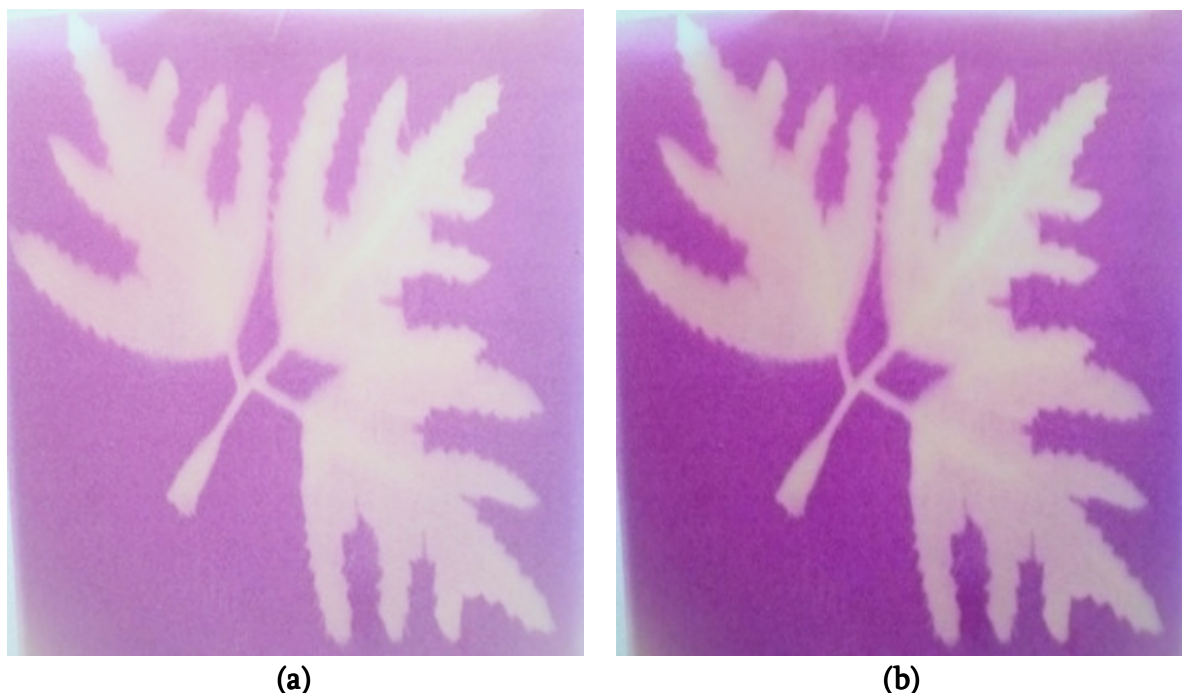


Figure 9. SPLC polymer films after irradiated by UV light: (a) non-stretched and (b) stretched film.



Figure 10. Optical recording images with high contrast by UV light in SPLC polymer films.

4. Conclusions

Spectral and microscopic studies have confirmed that using the innovative technological microencapsulation method, qualitatively new SPLC polymer films consist of doped photochromic SP the LC nemato-chiral matrix has been obtained.

In the films produced, the properties of the composition are fixed in the microcapsules, which ensure maximum preservation of the optical properties of polymer films. Microcapsules in the polymer films do not suffer disintegration destruction under the influence of UV radiation, temperature and stretching.

By regulating the microencapsulation process technological characteristics affect the photosensitivity of polymer films: reducing the size of microcapsules, increasing film thickness significantly increases it and film stretching improves the photosensitivity of SPLC polymer films. The change of photosensitivity in polymer films is well demonstrated upon information recording in films under the influence of UV light [14, 15].

The technological process of microencapsulation can be used as one of the methods for increasing the photosensitivity of SPLC polymer films.

The received SPLC polymer films are photochemically stable-over time, the reflection intensity and photosensitivity of the films does not change. In contrast to the composition, multiple uses of polymer films are possible, which is very important for their practical application.

The presented SPLC polymer films with improved photosensitivity and high spatial resolution produced by authors open new prospects for creating multifunctional photosensitive rewritable materials for the development of high-performing optically photonic devices such as real-time UV irradiation dosimeters, real-time holograms, light-controlled molecular and fluorescent switches.

References

- [1] K. Japaridze, L. Devadze, J. Maisuradze, G. Petriashvili, Ts. Zurabishvili, I. Mzhavanadze, N. Sepashvili. Bull. Georgian Natl. Acad. Sci., 2013, 7, 3, 57-62.
- [2] K. G. Japaridze, L. V. Devadze, J. P. Maisuradze, I. A. Mzhavanadze, Ts. I. Zurabishvili, N. O. Sepashvili, G. Sh. Petriashvili. Georgian Eng. News, 2010, 4, 72-75.
- [3] J. R. Guigly, H. J. Benton. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1977, 42, 43-45.
- [4] A. P. Makhotilo, S. V. Shevchuk, V. P. Tkachenko, V. G. Tischenko. USSR Invention Certificate # 531835, 1976.
- [5] Ts. Zurabishvili, K. Japaridze, Z. Elashvili, G. Chelidze. Georgia Patent # P 2683, 2002.
- [6] K. G. Japaridze, Z. M. Elashvili, G. Sh. Chelidze, Ts. I. Zurabishvili, Z. Ya. Vashakidze, G. Sh. Petriashvili, S. P. Tavzarashvili, K. G. Tevdorashvili. Crystallography Rep., 1997, 42, 2, 300-302.
- [7] K. Japaridze, Z. Elashvili, C. Zurabishvili, G. Chelidze. Georgian Chem. J., 2006, 6, 4, 461-463.
- [8] K. G. Japaridze, G. S. Chilaya, Z. M. Elashvili, Ts. I. Zurabishvili, G. Sh. Petriashvili, G. Sh. Chelidze. Georgian Eng. News, 2008, 1, 63-67.
- [9] G. S. Chilaya, Z. M. Elashvili, S. P. Ivchenko, K. D. Vinokur. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1984, 106, 67-69.
- [10] K. Japaridze, Ts. Zurabishvili, G. Petriashvili. Georgia Patent # P 5232, 2011.
- [11] K. G. Japaridze, Ts. I. Zurabishvili, G. Sh. Petriashvili. Georgian Eng. News, 2009, 3, 129-130.
- [12] K. G. Japaridze, L. V. Devadze, J. P. Maisuradze, Ts. I. Zurabishvili, G. Sh. Petriashvili, N. O. Sepashvili, I. A. Mzhavanadze, Sh. A. Akhobadze, M. T. Gugava. Georgian Eng. News, 2011, 1, 94-98.

- [13] K. G. Japaridze, L. V. Devadze, J. P. Maisuradze, G. Sh. Petriashvili, Ts. I. Zurabishvili, I. A. Mzhavanadze, N. O. Sepashvili. *Nano Studies*, 2013, 7, 261-266.
- [14] G. Petriashvili, M. P. de Santo, L. Devadze, Ts. Zurabishvili, N. Fonjavidze, N. Sepashvili, R. Gary, R. Barberi. *Macromol. Rapid Commun.*, 2016, 37, 500-505.
- [15] G. Petriashvili, L. Devadze, A. Chanishvili, Ts. Zurabishvili, N. Sepashvili, N. Ponjavidze, M. P. de Santo, R. Barberi. *Opt. Mater. Express*, 2018, 8, 12, 3708-3716.

MATHEMATICAL MODEL OF TECHNOLOGICAL PROCESS
OF MANUFACTURING THIN FILMS TAKING INTO
ACCOUNT THEIR ANISOTROPY AND HETEROGENEITY

V. Gogichaishvili

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

Accepted July 19, 2022

Abstract

The problem of diffusion in the fabrication process of thin-film structures with crystal anisotropy and heterogeneity is considered. Two boundary value problems A and B are posed with respect to impurity atoms in the crystal bulk. Boundary value problem A describes the process of diffusion with an open window for atoms in the gas phase (to penetrate through it into the crystal), and boundary value problem B is a diffusion process with a closed window (diffusant atoms are redistributed in the crystal during high-temperature oxidation). These boundary value problems are solved by the Green's function method. Using the methods of tensor analysis and Riemannian geometry, the modified Green's functions for boundary value problems A and B are determined in the form of finite analytic functions. Solutions are found as finite integral expressions, with the help of which the diffusant concentrations are calculated at an arbitrary point for various moments of time. The cases of thick (when the crystal thickness exceeds the diffusion length) and thin (when it is less than the diffusion length) crystals are considered. The Green's function for thin crystals is plotted as infinite coinciding lines.

Increase of demands to accuracy of calculation and analysis methods of semiconductor structures applied during designing of devices on these structures requires development of more perfect methods of mathematical simulation. Very important semiconductor structures for development of various devices of micro- and nanoelectronics are thin films and that is why it is of great interest to create the mathematical model of technological processes of their fabrication. Diffusion is one of the most important technological processes determining the thin film based semiconductor devices operation.

This paper is devoted to 3D model of diffusion process during fabrication of a thin film semiconductor crystal structure with anisotropy and heterogeneity. The 3D consideration of the diffusion processes description and applicability of mathematical methods such as Riemannian geometry and tensor analysis can be useful during development of other semiconductor structures as well. And that is very important and perspective for fabrication of various semiconductor nanostructures.

(1)

The diffusion process in the crystal is considered as having the form of a band with the thickness of H . The diffusion is performed through the window $-l_1 < x^1 < +l_1$, $-l_2 < x^2 < +l_2$ and $x^3 = 0$ by the diffusant being in the gaseous phase with concentration of N_D (see the **Figure 1**). Note that, below the methods of tensor analysis and Riemannian geometry will be applied. That is why we maintain the corresponding formalism with symbols (x^1, x^2, x^3) instead of usual space coordinates (x, y, z) . So as the crystal horizontal sizes are larger than band electrons diffusion length in horizontal directions it is considered to be infinite. In case of H is larger than the diffusion length in the Ox^3 axis direction, the crystal should be considered as infinite as well. Otherwise, i.e., in case of thin crystals, while solving the corresponding boundary problems the influence of bottom $x^3 = -H$ should be taken into account.

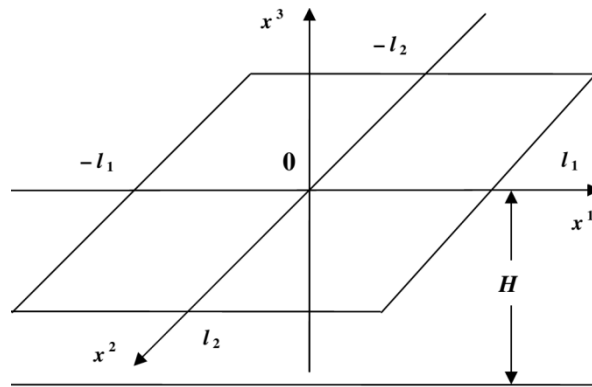


Figure 1. Window for diffusant atoms.

The diffusant atoms penetrate into the crystal through the window points. The rest part of the $x^3 = -H$ surface is covered by the oxide and is impermeable for them. We'll consider here a general case of diffusion process, in particular, take into account that the crystal, $-\infty < x^1 < +\infty$, $-\infty < x^2 < +\infty$ and $-H < x^3 < 0$, in general, is anisotropic and heterogeneous, i.e., diffusion process is characterized by the diffusion tensor,

$$(D^{ik}) = \begin{pmatrix} D^{11} & D^{12} & D^{13} \\ D^{12} & D^{22} & D^{23} \\ D^{13} & D^{23} & D^{33} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

providing that all D^{ik} , $i, k = 1, 2, 3$, are the functions of variables (x^1, x^2, x^3) . In these conditions, process is described by the diffusion differential equation:

$$\frac{\partial N}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x^i} \left(D^{ik} \frac{\partial N}{\partial x^k} \right) = 0, \quad t > 0, \quad -\infty < x^1 < +\infty, \quad -\infty < x^2 < +\infty, \quad -H < x^3 < 0, \quad (2)$$

where $N(t, x^1, x^2, x^3)$ is the diffusant atoms concentration. Note that for coinciding upper and lower indices there is realized the summing from 1 to 3:

$$\frac{\partial}{\partial x^i} \left(D^{ik} \frac{\partial N}{\partial x^k} \right) = \frac{\partial}{\partial x^1} \left(D^{11} \frac{\partial N}{\partial x^1} \right) + \frac{\partial}{\partial x^1} \left(D^{12} \frac{\partial N}{\partial x^2} \right) + \dots + \frac{\partial}{\partial x^3} \left(D^{33} \frac{\partial N}{\partial x^3} \right).$$

Here $\|D^{ik}\|$ is the matrix positively determined in all the points. Its components depend not only on the crystal physical properties, but its orientation as well. To simplify the diffusion

investigation we'll mean that crystal is oriented in such a way that $D^{13} = D^{23} = 0$. This condition does not limit the generality of the problem consideration.

Below, instead of parameters D^{ik} , there are introduced the new parameters g^{ik} :

$$D^{ik} = \sqrt{g} g^{ik}, \quad i, k = 1, 2, 3, \quad (3)$$

where g is the determinant of $\|g_{ik}\|$ matrix, the inverse of $\|g^{ik}\|$ matrix:

$$g = \det(g_{ik}) = \begin{vmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{12} & g_{22} & g_{23} \\ g_{13} & g_{23} & g_{33} \end{vmatrix}, \quad g^{ip} g_{pk} = \delta_k^i, \quad i, k = 1, 2, 3, \quad (4)$$

$$\delta_k^i = \begin{cases} 1, & i = k \\ 0, & i \neq k \end{cases}, \quad (5)$$

$$\frac{1}{g} = \det(g^{ik}) = \begin{vmatrix} g^{11} & g^{12} & g^{13} \\ g^{12} & g^{22} & g^{23} \\ g^{13} & g^{23} & g^{33} \end{vmatrix}, \quad (6)$$

$$g = D^2, \quad (7)$$

$$D = \det(D^{ik}) = \begin{vmatrix} D^{11} & D^{12} & D^{13} \\ D^{12} & D^{22} & D^{23} \\ D^{13} & D^{23} & D^{33} \end{vmatrix}. \quad (8)$$

That is why according to (3) we have:

$$g^{ik} = \frac{D^{ik}}{D}, \quad i, k = 1, 2, 3. \quad (9)$$

Taking into account these equations, the equation (2) obtains the following form:

$$\frac{\partial N}{\partial t^*} - \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^i} \left(\sqrt{g} g^{ik} \frac{\partial N}{\partial x^k} \right) = 0, \quad t^* = \sqrt{g} t > 0, \quad -\infty < x^1 < +\infty, \quad -\infty < x^2 < +\infty, \quad -H < x^3 < 0. \quad (10)$$

In the left part of equation (10), second summand is a covariant divergence [1–4] of the contravariant vector $g^{ik} dN/dx^k$. Thus, equation (10) can be rewritten as follows:

$$\frac{dN}{dt^*} - \left(g^{ik} \frac{dN}{dx^k} \right) = 0, \quad t^* > 0, \quad -\infty < x^1 < +\infty, \quad -\infty < x^2 < +\infty, \quad -H < x^3 < 0. \quad (11)$$

From this differential equation it is apparent that the area occupied by heterogeneous and anisotropic crystal is a curved (for diffusion processes) space with the metric tensor g^{ik} determined by the components D^{ik} according to (9). In this space, the distance between the points $M'(x^{11}, x^{12}, x^{13})$ and $M''(x^{21}, x^{22}, x^{23})$ is the length s of geodesic line arc between them [1], which is determined [1–4] by solution of the following system of usual differential equations with s' for a running length of the geodesic line:

$$\frac{\partial^2 x^k}{\partial s'^2} + \Gamma_{pq}^k \frac{dx^p}{ds'} \frac{dx^q}{ds'} = 0, \quad x^k = \begin{cases} x^{1k}, & s' = 0 \\ x^{2k}, & s' = s \end{cases}, \quad k = 1, 2, 3, \quad (12)$$

$$\Gamma_{ij}^k = \frac{g^{kp}}{2} \left(\frac{\partial g_{ip}}{\partial x^j} + \frac{\partial g_{jp}}{\partial x^i} - \frac{\partial g_{ij}}{\partial x^p} \right), \quad i, j, k = 1, 2, 3 \quad (13)$$

are the Christoffel symbols [1–4]. The first integral of the system (12) has [1] the form:

$$g_{pq} \frac{\partial x^p}{\partial s'} \frac{\partial x^q}{\partial s'} = 1. \quad (14)$$

For practices it is very important to study the diffusion process in homogeneous, but anisotropic crystal. The metric tensor g^{ik} components are the constants as the D^{ik} tensor components are constants by their definition. But for constant g^{ik} , according to the equation (13), the Christoffel symbols are zero, $\Gamma_{ij}^k = 0$, and the system (12) takes the form:

$$\frac{d^2 x^k}{ds'^2} = 0, \quad x^k = \begin{cases} x'^k, & s' = 0 \\ x''^k, & s' = s \end{cases}. \quad (15)$$

Solutions of the last system are:

$$x^k = x'^k + \frac{s'}{s}(x''^k - x'^k), \quad (16)$$

$$s^2 = g_{pq}(x''^p - x'^p)(x''^q - x'^q). \quad (17)$$

To investigate the diffusion process we'll apply below the Green's function method, for which it is necessary to introduce notion of fundamental solution of the differential equation (11), being the diffusants concentration from a point source in infinite 3D space [2, 3]:

$$N(t^*, x^1, x^2, x^3; t'^*, x'^1, x'^2, x'^3) = \frac{1}{8(\pi(t^* - t'^*))^{3/2}} \exp\left(-\frac{s^2(x^1, x^1, x^1; x'^1, x'^2, x'^3)}{4(t^* - t'^*)}\right), \quad (18)$$

where x^k and x'^k are the coordinates of two points in area under the consideration, s is the length of geodesic line between them and t and t' are two moments of time at $t' \leq t$.

In the general case of heterogeneous crystal, for determination the functional dependence analogous to (17) it should be solved the system (12) with corresponding boundary conditions in regard to unknown functions $x^k = x^k(s)$ and applied the equation (14) [2, 3].

Let's note an important property of the fundamental equation (18) that at $t'^* \neq t^*$ or $t' \neq t$ it is a regular function in the whole 3D space and tends to zero in infinity $s \rightarrow \infty$. At $t'^* \rightarrow t^*$ this function tends to zero in almost all the points of infinite 3D space excluding $M(x^1, x^2, x^3)$ point. At this point, i.e., when $x'^k = x^k$, it tends to infinity as $\sim 1/(t^* - t'^*)^{3/2}$. And in all the other points of whole infinite 3D space, it tends to 1. Thus, when $t'^* \rightarrow t^*$, the limiting function possesses properties of the Dirac $\delta(s)$ function [2, 3]. These properties of fundamental solution (18) will be applied below while constructing Green's function.

(2)

In the isoplanar technology, two different diffusion processes, A and B, can take place.

Process A means that for diffusant atoms the window is not covered by oxide. In gaseous phase, they penetrate into the crystal through this window and scatter in the crystal depth. In the window points, the diffusant atoms' concentration is equal to their concentration $N_D(t, x^1, x^2)$ in gaseous phase. Control of functional dependence of N_D on variables x^1 and x^2 in the window area in case under the consideration is an unrealizable procedure. However, we have studied the boundary problem assuming that such dependence is known. Consequently, the obtained results can be applied in other tasks with known $N_D(t, x^1, x^2)$ functions.

Thus, in window points the below equation should be valid:

$$N(t, x^1, x^2, x^3) = N_D(t, x^1, x^2), \quad t > 0, \quad -l_1 < x^1 < +l_1, \quad -l_2 < x^2 < +l_2, \quad x^3 = 0, \quad (19)$$

where $N_D(t, x^1, x^2)$ is a known function of its arguments.

Rest (out of the window) part of the surface, $x^3 = 0$, is covered by the oxide and that is why the diffusant atoms are not penetrable. At the surface $x^3 = 0$, the condition

$$\frac{\partial N}{\partial \nu} = g^{pq} \nu_p \frac{\partial N}{\partial x^q} = 0, \quad -l_1 < x^1 < +l_1, \quad -l_2 < x^2 < +l_2, \quad x^3 = 0, \quad (20)$$

is valid. Here $\vec{\nu}$ is the unit vector normal to $x^3 = 0$ surface. In case under the consideration, its components are $\vec{\nu}(0,0,1/\sqrt{g^{33}})$. That is why the equation (20) takes the form:

$$g^{3q} \frac{\partial N}{\partial x^q} = 0, \quad -l_1 < x^1 < +l_1, \quad -l_2 < x^2 < +l_2, \quad x^3 = 0, \quad (21)$$

If the crystal is oriented in such a way that $g^{13} = g^{23} = 0$, then we finally have:

$$\frac{\partial N}{\partial x^3} = 0, \quad -l_1 < x^1 < +l_1, \quad -l_2 < x^2 < +l_2, \quad x^3 = 0, \quad (22)$$

Below we'll exploit this very convenient condition.

Process B means that the window is covered by oxide. This case can take place in the process of oxidation, which is carried out at high temperatures. Simultaneously, there occurs a redistribution of diffusant atoms in the crystal depth, which have been introduced at the previous stage of diffusion. When all the $x^3 = 0$ surface is oxidized, the diffusion equation is:

$$\frac{\partial N}{\partial x^3} = 0, \quad t > 0, \quad -\infty < x^1 < +\infty, \quad -\infty < x^2 < +\infty, \quad x^3 = 0. \quad (23)$$

For thin crystals, analogous condition is valid on its bottom $x^3 = -H$:

$$\frac{\partial N}{\partial x^3} = 0, \quad t > 0, \quad -\infty < x^1 < +\infty, \quad -\infty < x^2 < +\infty, \quad x^3 = -H. \quad (24)$$

If in the initial moment of diffusion, $t = 0$, the crystal was free of diffusant atoms then it is valid the initial condition:

$$N(t, x^1, x^2, x^3) = 0, \quad t > 0, \quad -\infty < x^1 < +\infty, \quad -\infty < x^2 < +\infty, \quad -H < x^3 < 0. \quad (25)$$

Otherwise

$$N(t, x^1, x^2, x^3) = N_0(x^1, x^2, x^3), \quad t > 0, \quad -\infty < x^1 < +\infty, \quad -\infty < x^2 < +\infty, \quad -H < x^3 < 0, \quad (26)$$

where $N_0(x^1, x^2, x^3)$ is the known function determined by the previous diffusion processes.

(3)

Using the boundary and initial conditions given here, it is possible to analyze various boundary problems describing above mentioned diffusion processes.

For process A in a thin crystal, to find a regular solution of the differential equation (11) satisfying the boundary conditions (19) and (22) and the initial condition (26), and in the infinity tending to zero, equation should be added with boundary condition (24) as well. Note that under the regular function we mean such a function, which is continuous and has continuous first order partial derivatives and limited second order partial derivatives.

For process B in a thin crystal, to find a regular solution of differential equation (11) in partial derivatives satisfying the boundary condition (23) and the initial condition (21), and in the infinity tending to zero, again the boundary condition (24) should be introduced.

Solution of these boundary problems are the sole. When $N_0(x^1, x^2, x^3) = 0$ in the crystal bulk and $H_D(t, x^1, x^2) = 0$ in the windows area, these problems have only trivial solution: $N(t, x^1, x^2, x^3) = 0$. To obtain non-trivial solutions, let's multiply the equation (11) on

$N(t, x^1, x^2, x^3)$ and integrate gotten equation by t^* from 0 to t^* , and by x^1, x^2 and x^3 on the crystal volume: $\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx^1 \int_{-\infty}^{+\infty} dx^2 \int_{-H}^0 dx^3 \sqrt{g} N^2 + \int_0^{t^*} dt^* \int_{-\infty}^{+\infty} dx^1 \int_{-\infty}^{+\infty} dx^2 \int_{-H}^0 dx^3 \sqrt{g} g^{ik} \frac{\partial N}{\partial x^i} \frac{\partial N}{\partial x^k} = 0$. In deriving of this equation, there were included studied boundary and initial conditions. As $\|g^{ik}\|$ is a positively determined matrix, $\int_{-\infty}^{+\infty} dx^1 \int_{-\infty}^{+\infty} dx^2 \int_{-H}^0 dx^3 \sqrt{g} N^2 = 0$, and then $N(t, x^1, x^2, x^3) \equiv 0, t > 0, -\infty < x^1 < +\infty, -\infty < x^2 < +\infty, -H < x^3 < 0$, i.e., the solutions are sole.

To solve A and B boundary problems, there will be applied the Green's function method. Taking into account that Green's function itself is a solution of certain boundary problem, let's assume the function $K(t^*, x^1, x^2, x^3; t'^*, x'^1, x'^2, x'^3)$ of 8 independent variables with specified values of 4 of them, t^*, x^1, x^2 and x^3 , satisfy the following equations:

$$\begin{aligned} \frac{\partial K}{\partial t'^*} + \left(g^{ik} \frac{\partial K}{\partial x'^k} \right) &= 0, t'^* > 0, -\infty < x'^1 < +\infty, -\infty < x'^2 < +\infty, -H < x'^3 < 0, \\ K &= 0, t'^* > 0, -l_1 < x'^1 < +l_1, -l_2 < x'^2 < +l_2, x'^3 = 0, \\ \frac{\partial K}{\partial x'^3} &= 0, t'^* > 0, -l_1 < x'^1 < +l_1, -l_2 < x'^2 < +l_2, x'^3 = 0. \end{aligned} \quad (27)$$

Besides, $K \rightarrow \delta(s)$ at $t'^* \rightarrow t^*$, when $t'^* > 0, -\infty < x'^1 < +\infty, -\infty < x'^2 < +\infty$ and $-H < x'^3 < 0$, and $K \rightarrow 0$ at $s \rightarrow \infty$, where s is the geodesic line arc length between the points $M(x^1, x^2, x^3)$ and $M'(x'^1, x'^2, x'^3)$. For thin crystal, the system (27) should be added with the condition:

$$\frac{\partial K}{\partial x'^3} = 0, t'^* > 0, -l_1 < x'^1 < +l_1, -l_2 < x'^2 < +l_2, x'^3 = -H. \quad (28)$$

The function satisfying these conditions is called the Green's function of boundary problem A.

Let the function K of 8 independent variables at fixed values of 4 variables, t^*, x^1, x^2 and x^3 , meets the following conditions:

$$\begin{aligned} \frac{\partial K}{\partial t'^*} + g^{ik} \frac{\partial K}{\partial x'^k} &= 0, t'^* > 0, -\infty < x'^1 < +\infty, -\infty < x'^2 < +\infty, -H < x'^3 < 0, \\ \frac{\partial K}{\partial x'^3} &= 0, t'^* > 0, -\infty < x'^1 < +\infty, -\infty < x'^2 < +\infty, x'^3 = 0. \end{aligned} \quad (29)$$

Besides, $K \rightarrow \delta(s)$ at $t'^* \rightarrow t^*$, when $t'^* > 0, -\infty < x'^1 < +\infty, -\infty < x'^2 < +\infty$ and $-H < x'^3 < 0$, $K \rightarrow 0$ at $s \rightarrow \infty$, and in regard to variables t^*, x^1, x^2 and x^3 this function meets the differential equation (11). For thin crystal, these conditions again should be added with (28). Function satisfying these conditions is called the Green's function of boundary problem B.

The boundary problem (27) is very complex and it is practically impossible to find its solution. But, solution of the boundary problem (29) is determined [2, 3] by simple expression:

$$K(t^*, x^1, x^2, x^3; t'^*, x'^1, x'^2, x'^3) = \frac{1}{2\sqrt{\pi(t^* - t'^*)^3}} \left(\exp\left(-\frac{s^2(x^1, x^2, x^3; x'^1, x'^2, x'^3)}{4(t^* - t'^*)}\right) + \exp\left(-\frac{s^2(x^1, x^2, x^3; x'^1, x'^2, -x'^3)}{4(t^* - t'^*)}\right) \right). \quad (30)$$

This function for variables t'^*, x'^1, x'^2 and x'^3 satisfies the equation of boundary problem (23) so as contains the variable t'^* with negative sign and the variable t^* with positive sign. That is why for variables t^*, x^1, x^2 and x^3 it satisfies the differential equation (11). The boundary condition of the system (29), when $x'^3 = 0$, is satisfied automatically as the first term in the right part of the equation (30) contains the variable x'^3 with positive sign and the second

– with the negative sign. The validity of the system penultimate condition (29) results from the structure of the first term – it is identical to expression (18); and fact that the second term is a regular function (nowhere in the band $s(x^1, x^2, x^3; x^{11}, x^{12}, x^{13}) \neq 0$ has the peculiarities) in the infinite band $-\infty < x^{11} < +\infty$, $-\infty < x^{12} < +\infty$ and $-H < x^{13} < 0$. More details possible see in [2, 3].

Below, the expression (30) will be applied not only for solution of boundary problem B, but boundary problem A as well. Of course, it will appear the additional difficulties, which will be overcome through the corresponding ways. In this connection, the Green's function of boundary problem B determined by the equation (30) we'll call as modified Green's function of boundary problem A.

Diffusion in homogeneous but anisotropic crystal is of great interest for microelectronics, in particular, while fabrication thin film structures. As metric tensor (g^{ik}) contains the constant components, s is determined by simple expression (17) and the Green's function of boundary problem B, i.e., the modified Green's function of boundary problem A, equals:

$$K(t, x^1, x^2, x^3; t', x^{11}, x^{12}, x^{13}) = \frac{1}{2\sqrt{\pi\sqrt{g}(t-t')^3}} \left(\exp\left(-\frac{\rho^2 + g_{33}(x^3 - x^{13})^2}{4\sqrt{g}(t-t')}\right) + \exp\left(-\frac{\rho^2 + g_{33}(x^3 + x^{13})^2}{4\sqrt{g}(t-t')}\right) \right), \quad (31)$$

$$\rho^2 = g_{\alpha\beta}(x - x'^\alpha)(x - \beta x'). \quad (32)$$

In the right part, summation indices are: $\alpha, \beta = 1, 2$.

In case of thin heterogeneous and anisotropic crystal

$$K(t^*, x^1, x^2, x^3; t'^*, x^{11}, x^{12}, x^{13}) = \frac{1}{2\sqrt{\pi(t^* - t'^*)^3}} \sum_{k=-\infty}^{k=+\infty} \left(\exp\left(-\frac{s^2(x^1, x^2, x^3; x^{11}, x^{12}, 2(k+1)H + x^{13})}{4(t^* - t'^*)}\right) + \exp\left(-\frac{s^2(x^1, x^2, x^3; x^{11}, x^{12}, -2kH - x^{13})}{4(t^* - t'^*)}\right) \right). \quad (33)$$

Similarly, for homogeneous and anisotropic crystal, which fills up a thin layer, we have

$$K(t, x^1, x^2, x^3; t', x^{11}, x^{12}, x^{13}) = \frac{1}{2\sqrt{\pi\sqrt{g}(t-t')^3}} \sum_{k=-\infty}^{k=+\infty} \left(\exp\left(-\frac{\rho^2 + g_{33}(x^3 - 2(k+1)H - x^{13})^2}{4\sqrt{g}(t-t')}\right) + \exp\left(-\frac{\rho^2 + g_{33}(x^3 + 2kH + x^{13})^2}{4\sqrt{g}(t-t')}\right) \right). \quad (34)$$

(4)

As is above mentioned, it is practically difficult to realize the solution of boundary problem (27) in detail because it is difficult to determine the Green's function of boundary problem A. However, the Green's function of boundary problem B is quite simple and is determined by equations (31), (33) or (34) depending on practical situations. We'll apply this Green's function for solving the boundary problem A as well.

Rewrite the equation (11) into variables t^* , x^{11} , x^{12} and x^{13} multiplying it by Green's function K and adding to the first equation of system (29) multiplied by N :

$$\frac{\partial(KN)}{\partial t'^*} + g^{ik} \left(N \frac{\partial K}{\partial x^{ik}} - K \frac{\partial N}{\partial x^{ik}} \right) = 0. \quad (35)$$

Let's multiply this equation by $dx^{11} dx^{12} dx^{13} \sqrt{g}$, the volume element invariant form [1–4], and dt^* and integrate within the limits: $0 < t'^* < t^*$, $-\infty < x^{11} < +\infty$, $-\infty < x^{12} < +\infty$ and $-H < x^{13} < 0$. For Green's function K rather fast tending to 0 at $s \rightarrow \infty$, we receive:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx^{11} \int_{-\infty}^{+\infty} dx^{12} \int_{-H}^0 dx^{13} \sqrt{g} KN \Big|_{t'^*=t} - \int_{-\infty}^{+\infty} dx^{11} \int_{-\infty}^{+\infty} dx^{12} \int_{-H}^0 dx^{13} \sqrt{g} KN \Big|_{t'^*=0} =$$

$$= \int_0^{t^*} dt'^* \int_{-\infty}^{+\infty} dx^{11} \int_{-\infty}^{+\infty} dx^{12} \sqrt{g} g^{33} \left(K \frac{\partial N}{\partial x^{13}} - N \frac{\partial K}{\partial x^{13}} \right) \Big|_{x^{13}=0} + \int_0^{t^*} dt'^* \int_{-\infty}^{+\infty} dx^{11} \int_{-\infty}^{+\infty} dx^{12} \sqrt{-g} g^{33} \left(K \frac{\partial N}{\partial x^{13}} - N \frac{\partial K}{\partial x^{13}} \right) \Big|_{x^{13}=-H}. \quad (36)$$

Second term in the right part of the obtained equality takes into account the crystal influence at the depth $x^3 = -H$. However, according to the boundary conditions for functions K and N , $\partial K / \partial x^3 = 0$ and $\partial N / \partial x^3 = 0$ at $x^3 = -H$, this term identically equals to zero. According to the penultimate condition of system (29), the first term in the left part of the last equality is equal to $N(t, x^1, x^2, x^3)$. From the initial condition of boundary problems A and B, $N = N_0(x^1, x^2, x^3)$ at $t = 0$, (36) is finally converted into the equality:

$$N(x^1, x^2, x^3) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx^1 \int_{-\infty}^{+\infty} dx^2 \int_{-H}^0 dx^3 \sqrt{g} N_0(x^1, x^2, x^3) K(t^*, x^1, x^2, x^3; 0, x^1, x^2, x^3) + \int_0^{t^*} dt^* \int_{-\infty}^{+\infty} dx^1 \int_{-\infty}^{+\infty} dx^2 \sqrt{g} g^{33} \left(K \frac{\partial N}{\partial x^3} - N \frac{\partial K}{\partial x^3} \right) \Big|_{x^3=0}. \quad (37)$$

In its derivation, the conditions $g^{13} = g^{23} = 0$ have been taken into account. In case of thick crystal in the first term of this equality the integration on variable x^3 should be realized within the limits from $-\infty$ to 0 .

Let's start with boundary problem A. As it has been noted above, we shall apply function K determined by the equality (30). It satisfies the condition $\partial K / \partial x^3 = 0$ on the whole plane $x^3 = 0$. That is why in the second term in the right part of the equality (37) the subintegral function is connected to $g^{33} K \partial N / \partial x^3 \Big|_{x^3=0}$ and then $\partial N / \partial x^3 = 0$ out of window: $-l_1 < x^1 < +l_1$, $-l_2 < x^2 < +l_2$ and $x^3 = 0$. Finally, (37) acquires such an appearance:

$$N(t, x^1, x^2, x^3) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx^1 \int_{-\infty}^{+\infty} dx^2 \int_{-\infty}^0 dx^3 \frac{N_0(x^1, x^2, x^3)}{\sqrt{\pi \sqrt{g} t^3}} \left(\exp \left(-\frac{s^2(x^1, x^2, x^3; x^1, x^2, x^3)}{4 \sqrt{g} t} \right) + \exp \left(-\frac{s^2(x^1, x^2, x^3; x^1, x^2, -x^3)}{4 \sqrt{g} t} \right) \right) + \frac{1}{2} \int_0^{\sqrt{g} t} dt^* \int_{-l_1}^{+l_1} dx^1 \int_{-l_2}^{+l_2} dx^2 \sqrt{\frac{g}{\pi(\sqrt{g} t - t^*)^3}} g^{33} \exp \left[-\frac{s^2(x^1, x^2, x^3; x^1, x^2, 0)}{4(\sqrt{g} t - t^*)} \right] \zeta(t^*, x^1, x^2), \quad (38)$$

where

$$\zeta(t^*, x^1, x^2) = \frac{\partial N}{\partial x^3} \Big|_{x^3=0} \quad (39)$$

is an unknown function, expression of which is related with applied modified Green's function.

The first term in the right part of the obtained equality is completely determined by the function satisfying the differential equation (11) and the initial condition of boundary problem A at $t = 0$: when $t \rightarrow 0$ the K function coincides with Dirac $\delta(s)$ function.

In case of making the thin film structure with $N_0(x^1, x^2, x^3) \equiv 0$ inside crystal, the taking into account the relation $s^2 = \rho^2 + g_{33}(x^3)^2$ (see (31) and (32)) converts (37) into form

$$N(t, x^1, x^2, x^3) = \int_0^{\sqrt{g} t} dt^* \int_{-l_1}^{+l_1} dx^1 \int_{-l_2}^{+l_2} dx^2 \sqrt{\frac{g}{\pi(\sqrt{g} t - t^*)^3}} g^{33} \exp \left(-\frac{\rho^2 + g_{33}(x^3)^2}{4(\sqrt{g} t - t^*)} \right) \zeta(t^*, x^1, x^2). \quad (40)$$

Let's determine the unknown function $\zeta(t^*, x^1, x^2)$ within ranges: $0 < t^* < \sqrt{g} t$, $-l_1 < x^1 < +l_1$ and $-l_2 < x^2 < +l_2$ by means of condition (19) of boundary problem A from (40):

$$\int_0^{\sqrt{g} t} dt^* \int_{-l_1}^{+l_1} dx^1 \int_{-l_2}^{+l_2} dx^2 \sqrt{\frac{g}{\pi(\sqrt{g} t - t^*)^3}} g^{33} \exp \left(-\frac{\rho^2}{4(\sqrt{g} t - t^*)} \right) \zeta(t^*, x^1, x^2) = N_D(t, x^1, x^2). \quad (41)$$

This equality is a Volterra- and Fredholm-type integral equations relative to variable t and variables x^1 and x^2 , respectively. Its solution determines the sought function $\zeta(t^*, x^1, x^2)$ in the points of window. After inserting this function in the right part of the equation (40), we'll obtain the general expression for calculating the diffusant concentration $N(t, x^1, x^2, x^3)$ in any point of the crystal for any moment of time.

In case of thin crystal, instead of Green's function (30) it should be applied a function determined by the equality (34). The whole remained procedure is similar to that of previous.

For the boundary problem B on the plane $x^3 = 0$ the following condition is valid: $\partial K / \partial x^3 = 0$, $\partial N / \partial x^3 = 0$, $-\infty < x^1 < +\infty$, $-\infty < x^2 < +\infty$ and $x^3 = 0$. That is why the second term in the right part of the equality (37) is zero and then solution of the boundary problem B obtains such a form:

$$N(t, x^1, x^2, x^3) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx^1 \int_{-\infty}^{+\infty} dx^2 \int_{-\infty}^0 dx^3 \sqrt{\frac{g}{\pi t^3}} N_0(x^1, x^2, x^3) \left(\exp\left(-\frac{\rho^2 + g_{33}(x^3 - x'^3)^2}{4\sqrt{g}t}\right) + \exp\left(-\frac{\rho^2 + g_{33}(x^3 + x'^3)^2}{4\sqrt{g}t}\right) \right). \quad (42)$$

This equality can be used for calculation of redistribution of diffusant atoms in the crystal volume during realization of other high-temperature thermal processes in a technological cycle of preparation of isoplanar structures, e.g., while the oxidation.

(5)

In the case of homogeneous but anisotropic crystal, the components of metric tensor g^{ik} are constants, like the diffusion coefficients D^{ik} . Then

$$\int_0^t dt' \int_{-l_1}^{+l_1} dx^1 \int_{-l_2}^{+l_2} dx^2 \sqrt{\frac{\sqrt{g}}{\pi(t-t')^3}} g^{33} \exp\left(-\frac{g_{\alpha\beta}(x^\alpha - x'^\alpha)(x^\beta - x'^\beta)}{4\sqrt{g}(t-t')}\right) \zeta(t', t^1, t^2) = N_D. \quad (43)$$

Below we assume that $N_D = \text{const}$ so as practically it is not possible to control the concentration of a diffusant in various points of the window depending on the coordinates of points of window and time.

Let's assume that in some interval of time $0 < t < t_0$, solution of this integral equation is known, i.e., $\zeta(t, x^1, x^2)$ is considered as a known function at $0 < t < t_0$, $-l_1 < x^1 < +l_1$ and $-l_2 < x^2 < +l_2$. Then in the interval of time $0 < t < t_0 + \Delta t$, where Δt is some small (in comparison with total time of diffusion) quantity, from (43) we obtain:

$$\int_{t_0}^{t_0+\Delta t} dt' \int_{-l_1}^{+l_1} dx^1 \int_{-l_2}^{+l_2} dx^2 \sqrt{\frac{\sqrt{g}}{\pi(t_0+\Delta t-t')^3}} g^{33} \exp\left(-\frac{g_{\alpha\beta}(x^\alpha - x'^\alpha)(x^\beta - x'^\beta)}{4\sqrt{g}(t_0+\Delta t-t')}\right) \zeta(t_0, x^1, x^2) = f_0(t, x^1, x^2), \quad (44)$$

where

$$f_0(t_0, x^1, x^2) = N_D - \int_0^{t_0} dt' \int_{-l_1}^{+l_1} dx^1 \int_{-l_2}^{+l_2} dx^2 \sqrt{\frac{\sqrt{g}}{\pi(t_0+\Delta t-t')^3}} g^{33} \exp\left(-\frac{g_{\alpha\beta}(x^\alpha - x'^\alpha)(x^\beta - x'^\beta)}{4\sqrt{g}(t_0+\Delta t-t')}\right) \zeta(t', x^1, x^2) \quad (45)$$

is the known function. Taking into account that Δt is small, the integration by t' in the equation (44) is possible to alter by approximated value and instead (44) we'll obtain:

$$\int_{-l_1}^{+l_1} dx^1 \int_{-l_2}^{+l_2} dx^2 \sqrt{\frac{\sqrt{g}}{\pi\Delta t}} g^{33} \exp\left(-\frac{g_{\alpha\beta}(x^\alpha - x'^\alpha)(x^\beta - x'^\beta)}{4\sqrt{g}\Delta t}\right) \zeta(t_0, x^1, x^2) \approx f(t_0, x^1, x^2, x^3). \quad (46)$$

At $t_0 = 0$, according to (45), $f(0, x^1, x^2) = N_D$ and from (46) we obtain:

$$\int_{-l_1}^{+l_1} dx^1 \int_{-l_2}^{+l_2} dx^2 \sqrt{\frac{\sqrt{g}}{\pi\Delta t}} g^{33} \exp\left(-\frac{g_{\alpha\beta}(x^\alpha - x'^\alpha)(x^\beta - x'^\beta)}{4\sqrt{g}\Delta t}\right) \zeta(0, x^1, x^2) \approx N_D. \quad (47)$$

Applying the known methods of integrating, this integral equation comes to linear system of algebraic equations, solution of which is the sought function $\zeta(0, x^\mu, x^\nu)$ in some points x^μ and x^ν of the window:

$$\mu = 1, 2, 3, \dots, m, \quad \nu = 1, 2, 3, \dots, n. \quad (48)$$

Now let's assume that $t_0 = \Delta t$, then from (46) we'll receive:

$$\int_{-l_1}^{+l_1} dx^1 \int_{-l_2}^{+l_2} dx^2 \sqrt{\frac{g}{\pi \Delta t}} g^{33} \exp\left(-\frac{g_{\alpha\beta}(x^\alpha - x'^\alpha)(x^\beta - x'^\beta)}{4\sqrt{g}\Delta t}\right) \zeta(\Delta t, x^1, x^2) \approx f(\Delta t, x^1, x^2, x^3), \quad (49)$$

where

$$f_0(\Delta t, x^1, x^2) \approx N_D - \int_0^{\Delta t} dt' \int_{-l_1}^{+l_1} dx^1 \int_{-l_2}^{+l_2} dx^2 \sqrt{\frac{g}{\pi(2\Delta t - t')}} g^{33} \exp\left(-\frac{g_{\alpha\beta}(x^\alpha - x'^\alpha)(x^\beta - x'^\beta)}{4\sqrt{g}(2\Delta t - t')}\right) \zeta(t', x^1, x^2). \quad (50)$$

This unknown function $\zeta(0, x^1, x^2)$ is determined by solution of preceding integral equation. Note that the integral equations (48) and (49) differ from each other only by their right parts. So, similarly to previous solution of integral equation (40) the sought function $\zeta(\Delta t, x^\mu, x^\nu)$ can be determined in the window points in the Δt moment of time.

Continuation of this process will determine the value of sought function $\zeta(t, x^1, x^2)$ at time moments $t = 0, \Delta t, 2\Delta t, \dots$ in discrete points of $M_{\mu\nu}(x^\mu, x^\nu)$ of a window. The diffusant atoms concentration in any desirable point of a crystal in any moment of time is determined according to (40) after substitution function $\zeta(t, x^1, x^2)$ values in its right part.

References

- [1] A. P. Eisenhart. Riemannian Geometry, 1947, Moscow, Inostrannaya Literatura.
- [2] R. Sh. Gogsadze, V. K. Gogichaishvili. Mathematical Simulation in Microelectronics, 2002, Tbilisi, Tech. Univ. Press.
- [3] R. Sh. Gogsadze. Some Boundary Problems of Microelectronics, 1983, Tbilisi, Sabchota Sakartvelo.
- [4] R. Gogsadze. Initials of Unified Field Theory, 2004, Tbilisi, Tech. Univ. Press.

MAGNETIC PROPERTIES OF NANOPOWDER h-BN DOPED WITH Fe AND Fe₃O₄ NANOCLUSTERS

Sh. Makatsaria^{1,2}, Sh. Kekutia³, J. Markhulia³,
V. Mikelashvili³, L. Chkhartishvili^{1,4}, R. Chedia^{4,5}

¹ Georgian Technical University
Engineering Physics Department
Tbilisi, Georgia
levanchkhartishvili@gtu.ge

² Official Representatives of Siemens Healthcare Diagnostics
LLC Deltamed Georgia
Tbilisi, Georgia
s.makatsaria@deltamedgeorgia.com

³ Georgian Technical University
Vladimer Chavchanidze Institute of Cybernetics
Tbilisi, Georgia
kekuka@yahoo.com
janomarkhulia@gmail.com
vmikelashvili@gtu.ge

⁴ Ferdinand Tavadze Metallurgy and Materials Science Institute
Semiconducting and Powder Composite Materials Laboratory
Tbilisi, Georgia

⁵ Ivane Javakhishvili Tbilisi State University
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry
Tbilisi, Georgia
chediageo@yahoo.com

Accepted 2022 December 1

Abstract

Hexagonal boron nitride h-BN nanopowders doped with magnetic nanoclusters – ferromagnetic iron Fe and / or ferrimagnetic magnetite Fe₃O₄ – obtained by several novel chemical synthesis routes reveal the magnetic properties making useful application of these nanocomposites in BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) for external magnetic field controlled delivery of neutron-capturing boron ¹⁰B isotopes in target tumor cells.

1. Introduction

Boron-rich materials are of interest for the BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) actively utilized for treatment of some aggressive cancers, where standard chemo- and radiation therapies reveal disadvantages. BNCT is known to be based on the nuclear reaction ¹⁰B(n,α)⁷Li occurring when the non-radioactive ¹⁰B nucleus interacts with an (epi)thermal neutron. It

yields high LET (Linear Energy Transfer) ⁴He (α-particle) and ⁷Li nuclei having short path-lengths in tissues, comparable with cells mean size. To be the BNCT successful, certain critical number of ¹⁰B atoms should be delivered to the tumor: when such boron-containing particles are bombarded with neutrons the targeted cancer cells are burned out by energetic ³He and ⁷Li nuclei almost without damage to the healthy ones.

In clinical practice, the delivery of boron ¹⁰B isotopes, i.e. neutron-absorbing centers, to cancer cells usually is conducted via boron-containing macromolecules characterized by a predominant accumulation in the tumor. The disadvantage of this approach is the insufficient content of boron in macromolecular carriers. Attempts are done to overcome this problem by developing the boron-containing nanosystems. From the literature analysis [1] our primary choice is made for hexagonal boron nitride h-BN based boron ¹⁰B isotope delivery nanocarriers for their: high boron content; good tumor-to-nontumor boron accumulation ratio; good biocompatibility; low toxicity and negligible other side-effects related to their chemical and oxidative stabilities; possibility to overcome the cancer multidrug resistance mechanisms due to tumor progression; and possibility to undergo rapid on-demand degradation under physiological conditions.

But, how one is able to accumulate the boron nitride nanoparticles in tumor cells? To answer this question note that in many cases the functionalized magnetic nanocomposites can successfully serve for the medical treatment tools. To respond this challenge, in mini-review [2] we have proposed the development of h-BN based magnetic nanopowders combining high boron content with possibility to be transported to tumor cells by exposure to an external magnetic field. Preparation of some boron nitride based fine-dispersive nanocomposites for neutron-therapy via chemical synthesis has been considered in [3, 4].

This work aims to investigate magnetization of obtained in this way h-BN nanopowders doped with magnetic nanoclusters in form of metallic iron Fe and / or its ferrimagnetic oxide Fe₃O₄ – magnetite.

2. Material and method

The five series of nanocomposites were formed by intercalation of reduced magnetic phase into the h-BN layered structure or magnetic phase deposition on the h-BN particles.

Their magnetic characteristics were obtained on powder samples using the VSM (Vibrating Sample Magnetometry) method. Namely, magnetic measurements were performed at room temperature by 7300 Series VSM System (Lake Shore Cryotronics Inc., USA) with applied magnetic field ranging from –14 to +14 kG.

3. Magnetic properties

As is known, magnetic properties of ferro- and ferrimagnetic powder materials depend on particles size. Particles of such magnetic material exhibit multidomain state above a critical diameter D_{c1}, while below this size passes into a monodomain state; and below other critical diameter D_{c2} it exhibits the superparamagnetism [5, 6].

Magnetization curve, i.e. magnetization M as a function M(H) of the applied magnetic field H, provides an important information about material magnetic properties, including saturation M_s and remnant M_r magnetizations, as well as coercive force H_c.

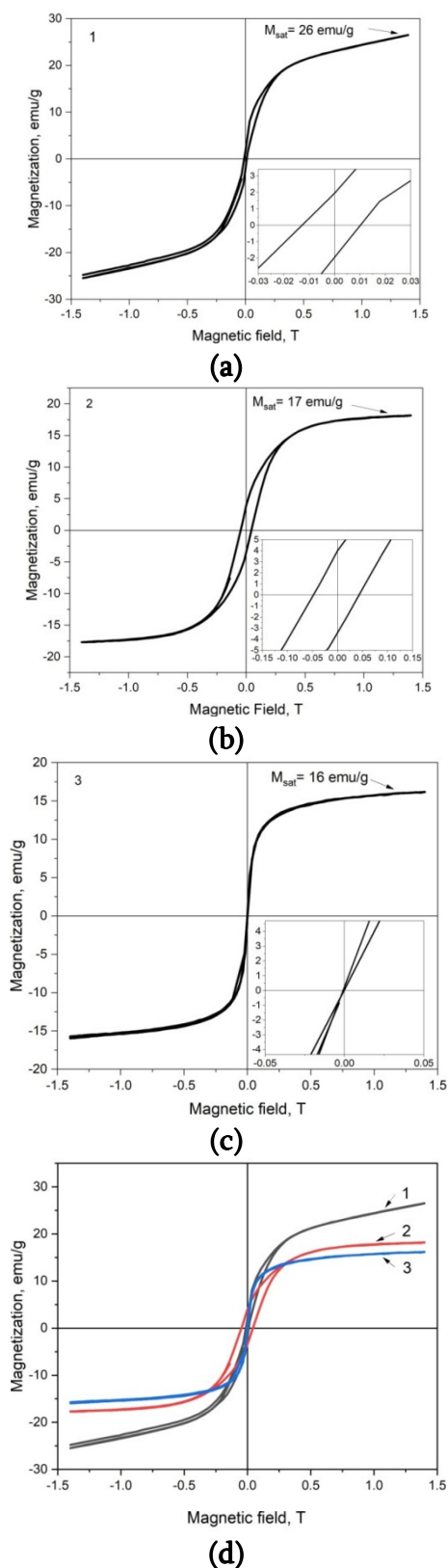


Figure 1. Room temperature magnetization curves for samples (a) 1, (b) 2, (c) 3 and (d) 1, 2 and 3 in comparison.

Figures 1 and 2 present the room temperature magnetization curves and hysteresis loops of synthesized composite samples: 1 – BN–Fe (obtained from FeSO_4 with NaBH_4), 2 – BN–Fe (obtained from BN– Fe_2O_3 with H_2), 3 – BN– Fe_3O_4 (obtained by co-precipitation of Fe^{II} and Fe^{III}

compounds), 4 – BN–Fe (obtained by decomposition of Fe⁰ pentacarbonyl) and 5 – BN–Fe₃O₄ (obtained by decomposition of Fe⁰ pentacarbonyl in presence of H₂O).

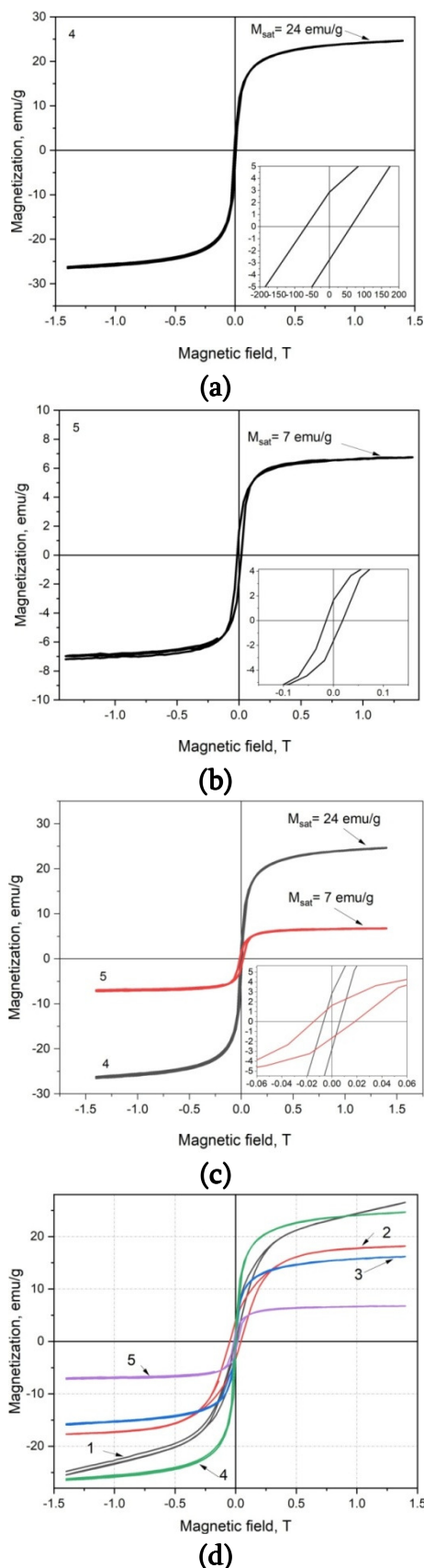


Figure 2. Room temperature magnetization curves for samples (a) 4, (b) 5, (c) 4 and 5 and (d) 1, 2, 3, 4 and 5 in comparison.

At first sight, one may notice that the magnetization curves (**Figure 1**) of three samples 1, 2 and 5 exhibit hysteresis loops with similar shapes. The magnetization of these samples rises with the increasing magnetic field, initially rapidly up to external field approximately of 5 kG and then gradually. At the maximum applied magnetic field of 14 kG, the magnetizations of these samples were $M_{Hmax} = 26.5, 18.0$ and 6.75 emu/g, respectively. We should note that here the magnetization of sample 1 is not completely saturated at the maximum value of the applied external magnetic field. As for the sample 2, we can say that its M_{Hmax} value is very close to the saturation. And for sample 5, the M_{Hmax} value coincides with M_s . For these three samples M_R and H_c equal to 1.85, 3.80, 1.76 emu/g and 114, 456, 164 G, respectively.

In general, M_s and M_R increase with material crystallinity and the variation of its coercivity can be caused by various combined factors such as atoms distribution in the magnetic phase structure and crystallites size and distribution in the composite [5, 7]. Thus, it is workable to notice that these samples exhibit similar magnetic behavior, characteristic of soft magnetic materials. Among them the sample 1 is closest to the behavior of superparamagnetic material.

The room temperature magnetization curves for samples 3 and 4 are displayed in **Figure 2**. Corresponding magnetization hysteresis loops are S-shaped and extremely thin due to the absence of remnant magnetization and negligible coercivity. More precisely, in sample 3 actually there is no coercivity ($M_{Hmax} = 16$ emu/g) and, therefore, this nanocomposite exhibits superparamagnetic behavior. As for the sample 4, there is a small coercivity ($H_c = 63$ G and $M_{Hmax} = 24.5$ emu/g) and in behavior it shows similarities with the sample 1.

4. Conclusion

Iron Fe valent states – Fe^0 , $Fe^{II}Fe_2^{III}O_4$ and $Fe_2^{III}O_3$ – characteristic of free metallic iron Fe, magnetite Fe_3O_4 and maghemite Fe_2O_3 , respectively, lead to ferro-, ferri- and antiferromagnetic properties. Consequently, hexagonal boron nitride h-BN doped with Fe have to be the best magnetic among the studied three composites. But, using h-BN:Fe in BNCT is problematic because of iron fast oxidation in aqueous media. As for the h-BN: Fe_2O_3 , it not a magnetic at all. Thus, the magnetite-doped hexagonal boron nitride h-BN: Fe_3O_4 should be considered for an optimal choice.

Acknowledgement

Sh. Makatsaria acknowledges that this research has been supported by Shota Rustaveli National Science Foundation of Georgia (SRNSFG) Doctoral Educational Programs Grant # PHDF–22–1299: “Obtaining and Structural-Morphological Characterization of Nanopowder Boron Compounds Doped with Ferromagnetic Clusters” (2022 – 2023).

References

- [1] Sh. Makatsaria, L. Chkhartishvili, R. Chedia, O. Tsagareishvili. Boron carbide and nitride nanoparticles as ^{10}B -isotope delivering agents in boron-neutron-capture-therapy. In: Abs. 6th Int. Conf. “Nanotechnology” – GTU nano 2021 (Eds. L. Chkhartishvili, M. Chikhradze), 2021, Tbilisi, Publ. House “Tech. Univ.”, 80–80.

- [2] Sh. Makatsaria, L. Chkhartishvili, Sh. Dekanosidze, R. Chedia. Nanopowder boron compounds doped with ferromagnetic clusters for BNCT. *Int. J. Adv. Nano Comput. Anal.*, 2023, 2, 1, 1-12.
- [3] L. Chkhartishvili, R. Chedia, O. Tsagareishvili, M. Mirzayev, Sh. Makatsaria, N. Gogolidze, N. Barbakadze, M. Buzariashvili, O. Lekashvili, I. Jinikashvili. Preparation of neutron-capturing boron-containing nanosystems. In: *Proc. 9th Int. Conf. Exh. Adv. Nano Mater.*, 2022, Victoria, IAEMM, 1-15.
- [4] L. Chkhartishvili, Sh. Makatsaria, N. Gogolidze. Boron-containing fine-dispersive composites for neutron-therapy and neutron-shielding. In: *Proc. Int. Sci. Prac. Conf. "Innovations and Modern Challenges – 2022"*, 2023, Tbilisi, Publ. House "Tech. Univ.", 221-226.
- [5] J. S. Lee, J. M. Cha, H. Y. Yoon, J. K. Lee, Y. K. Kim. Magnetic multi-granule nanoclusters: A model system that exhibits universal size effect of magnetic coercivity. *Sci. Rep.*, 2015, 5, 12135, 1-7.
- [6] C. Binns. Ch. 1: Tutorial Section on Nanomagnetism. *Front. Nanosci.*, 2014, 6, 1-32.
- [7] T. G. Avancini, M. T. Souza, A. P. N. de Oliveira, S. Arcaro, A. K. Alves. Magnetic properties of magnetite-based nano-glass-ceramics obtained from a Fe-rich scale and borosilicate glass wastes. *Ceram. Int.*, 2019, 45, 4, 4360-4367.

NANOSORBENTS IN PURIFICATION OF WASTEWATER AND REMEDIATION OF CONTAMINATED SOIL: A REVIEW

Ch. Ch. Aguomba, R. U. Duru, Ch. Obi, I. P. Okoye

University of Port Harcourt
Pure and Industrial Chemistry Department
Port Harcourt, Rivers State, Nigeria
aguomba@gmail.com

Accepted April 20, 2023

Abstract

Nanoparticles have become increasingly relevant in science and industry. This is understandable due to its varied applications from sports to medicine to cosmetics and even the military. This review focuses on the removal of heavy metal ions from contaminated soil and wastewater using nanosorbents. Well-established physical and chemical methods were examined but the focus was on green synthesis. Contaminated soil remediation and wastewater purification using nanosorbents follow the bottom up synthetic approach. Green synthesis is more advantageous than chemical approaches due to its cheapness and being environmentally friendly. Green synthesis also avoids hazardous and toxic methods of nanoparticle synthesis. It also provides a use for otherwise harmful and invasive plant materials. The importance of nanoparticles to biofuels, cosmetics and drugs and medicine was also evaluated. Challenges to more adoption of nanoparticles were also highlighted.

Acronyms

AgNPs	silver nanoparticles
ALD	atomic layer deposition
BET	Brunauer–Emmett–Teller
CNT	carbon nanotube
DLS	dynamic light scattering
DNA	deoxyribonucleic acid
EBFC	enzymatic biofuel cell
EDS	energy dispersive X-ray spectroscopy
EESD	electrochemical energy storage device
FTIR	Fourier transforms infrared
MWCNT	multi-walled carbon nanotube
NLC	nanosubstructured lipid carrier
NP	nanoparticle
PbSe	lead selenide
PDDA	poly(diallyldiamethylammonium)
QD	quantum dot

ROS	reactive oxygen specie
SEM	scanning electron microscopy
SWCNT	single-walled carbon nanotube
TEM	transmission electron microscopy
TGA	thermogravimetric analysis
UCNP	upconverting nanoparticle
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	X-ray diffraction

1. Introduction

The history of modern nanotechnology cannot be complete without the mention of Richard Feynman. In fact, he was regarded as the father of modern nanotechnology. But the word “nanotechnology” was coined by the Japanese scientist, Norio Taniguchi almost fifteen years after Feynman’s works [1]. Nanoscience or nanotechnology is defined as the branch of science or engineering that deals with the creation of objects or materials less than 100 nm in at least one dimension [2]. Nanotechnology consists mainly of processing of separation, consolidation and deformation of materials by one atom or molecule. Nanobiotechnology and nanomedicine on the other hand deal with the intra- and intercellular molecular processes geared chiefly towards the control and manipulation of cell processes [3]. The small dimensions associated with nanoparticles allow them some unique properties like more surface functionality. Their physical properties also greatly differ from that of the bulk material in areas like electronic, optical and magnetic features [4]. Wastewater and contaminated soil contain heavy metals. These pose serious environmental risks both to flora and fauna. Several materials can be used as adsorbents for heavy metal removal from both wastewater and contaminated soil. These include but not limited to activated carbon, zeolites and metal oxides [5].

2. Synthesis of nanoparticles

Synthesis of nanoparticles is usually via chemical reduction processes. The reducing agents used include sodium borohydride (NaBH_4), hydrazine (N_2H_4) and methanal (CH_2O). These reducing agents are expensive and harmful to the environment, hence the need for more cost-effective and environmentally friendly reducing agents. This paves the way for green synthesis of nanoparticles. The advantages of the green synthesis over chemical include low cost, environmental benignity, reduction in physiological toxicity and enhancement of biological compatibility [6]. **Figure 1** below shows a diagram of the various nanoparticle synthetic pathways [7].

Synthesis of nanoparticles can be achieved either by “top–down” or “bottom–up” approach. Top–down approaches to the synthesis of nanoparticles have proven to be effective in 2D nanomaterials production. The common methods employed include but not limited to chemical exfoliation (lithium intercalation and acid etching) and sonication-assisted liquid phase exfoliation [8]. Synthesis of monodisperse 20 nm upconverting nanoparticles (UCNPs) was achieved via classical thermal co-precipitation. Top–down synthesis is ideal for plastics in the micro and nanometric ranges because it conforms to homogeneity in size and shape which is lacking when bottom–up approach is used to produce these nanomaterials [9].

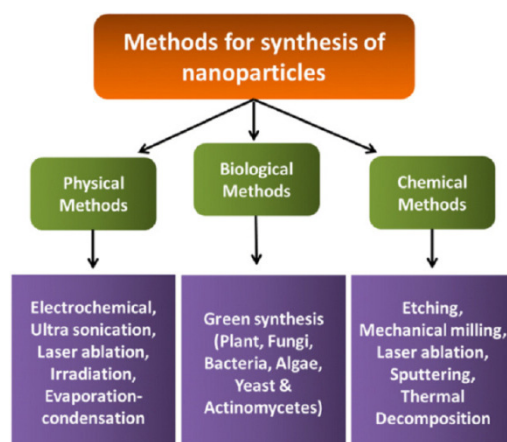


Figure 1. Synthesis of nanoparticles by Khandel, et al. (2018) [7].

The bottom-up approach on the other hand entails using atoms as building blocks to fabricate nanomaterials. Atomic layer deposition (ALD) is a well-known bottom-up approach because it involves the addition of atoms in a layer-by-layer pattern [10]. Green synthesis is a bottom-up approach. In green synthesis, the chemical reducing agent in chemical reduction is replaced by a natural product extract as depicted in **Figure 2** below.

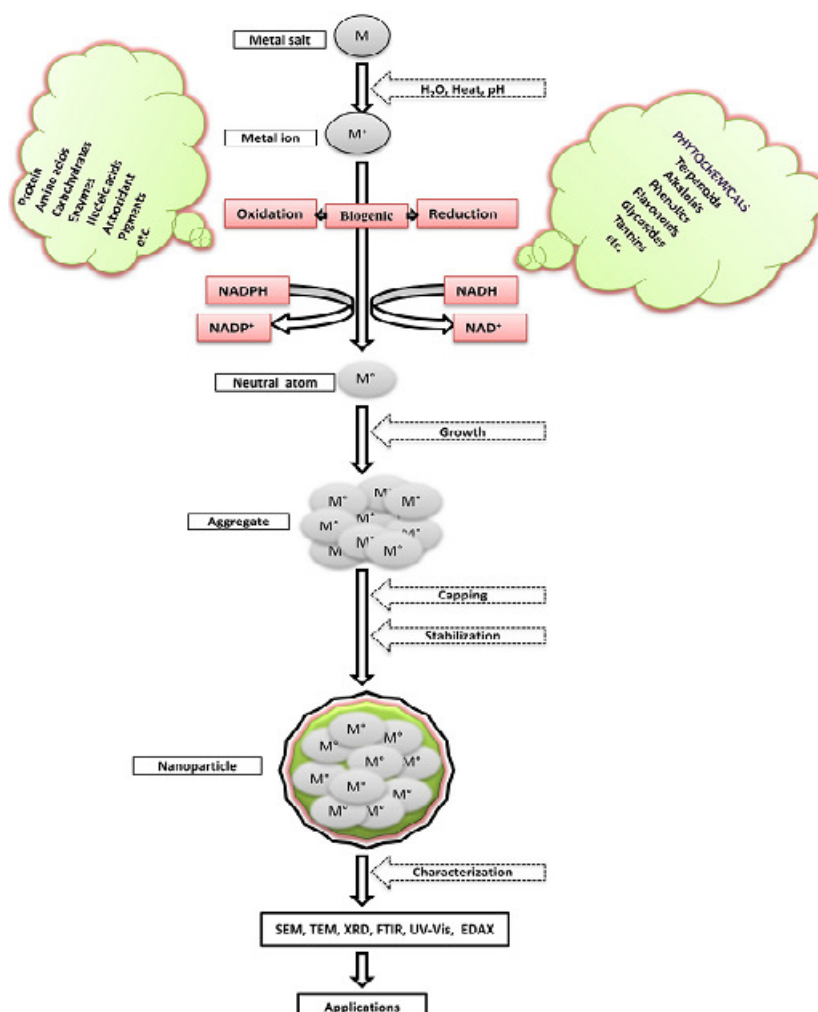


Figure 2. Possible mechanism of biologically mediated synthesis of NPs by Hussain, et al. (2016) [11].

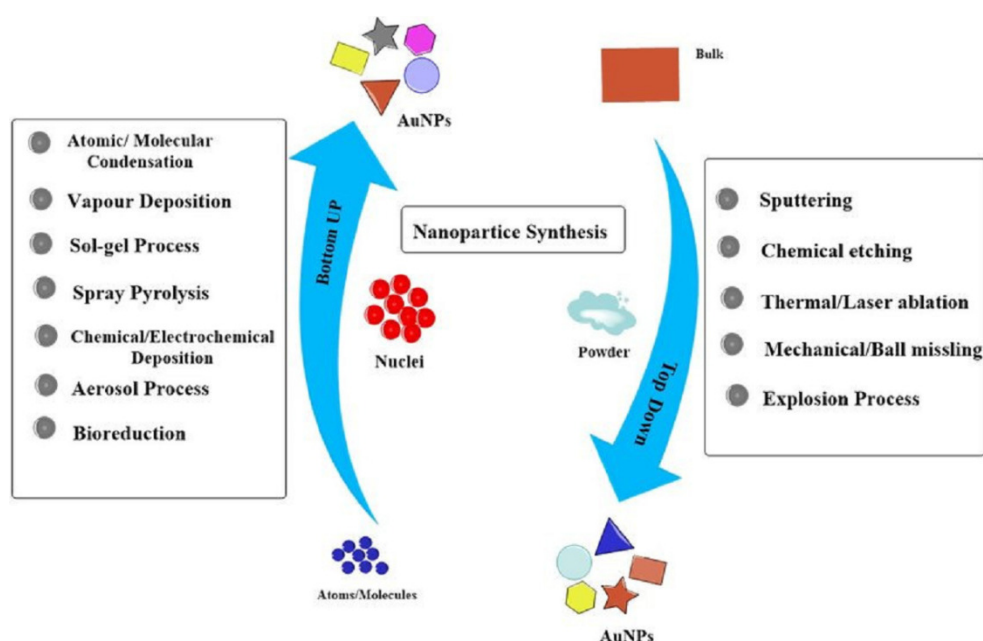


Figure 3. Top-down and bottom-up NPs synthesis by Ovais, et al. (2017) [12].

Green synthesis however is an alternative to the physical and chemical methods depicted in **Figure 3** above. This method provides an environmentally friendly way to synthesize nanoparticles. Green synthesis can be achieved using yeasts, moulds, algae and plants or their products [13]. The molecules of these plants facilitate nanoparticle synthesis by reduction. The synthetic process of metallic nanoparticles is initiated by adding plant extracts to aqueous solutions of metal ions. The extracts could be from leaves, roots, corms, stems or fruits. The sugar, flavonoid, polymers, enzymes and other materials present in the plant extracts act as reducing agents to produce the desired nanoparticles [13]. **Figure 4** below shows the biological synthetic pathway to nanoparticle production.

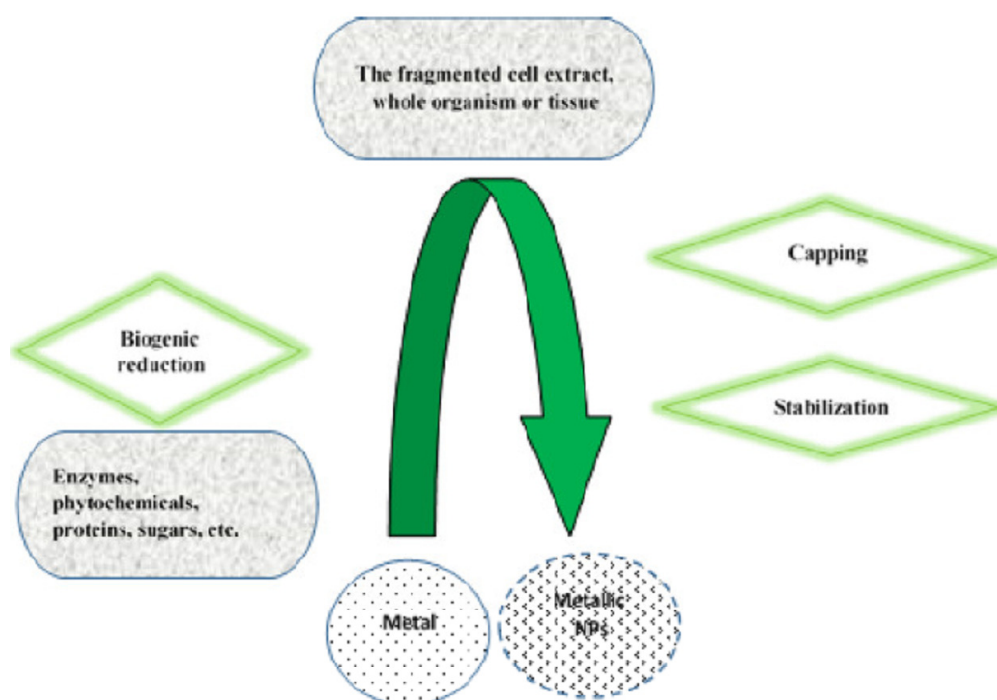


Figure 4. Biological synthesis of NP by Nadaroglu, et al. (2017) [13].

3. Classification and characterization of nanoparticles

Nanoparticles (NPs) are broadly classified into three: (i) natural, (ii) incidental and (iii) engineered. Natural NPs are nanoparticles that come about through normal physical, chemical and biological processes. They exist naturally and examples include naturally formed metal-based, organic and inorganic nanoparticles such as AgNP, virus NPs, and exosomes. Incidental NPs as the name implies are generated unintentionally as by-products in processes such as combustion and corrosion. Some examples are metal- and carbon-based nanoparticles. Engineered NPs are manufactured specifically for certain purposes like industrial and medical applications. Examples include zinc oxide (ZnO) and titanium dioxide (TiO_2) [14]. Nanoparticles can also be classified based on physical parameters like electrical charge, or via chemical characteristics like the composition of nanoparticle core or shell or origin or based on size [15]. In addition, NPs can also be classified into organic, inorganic and carbon-based nanoparticles. Organic NPs include dendrimers, micelles, liposomes and ferritin as depicted in **Figure 5**. They are known as polymer NPs. They are generally non-toxic and biodegradable whereas inorganic NPs are NPs that are not made of carbon such as metal and metal oxide-based NPs [16].

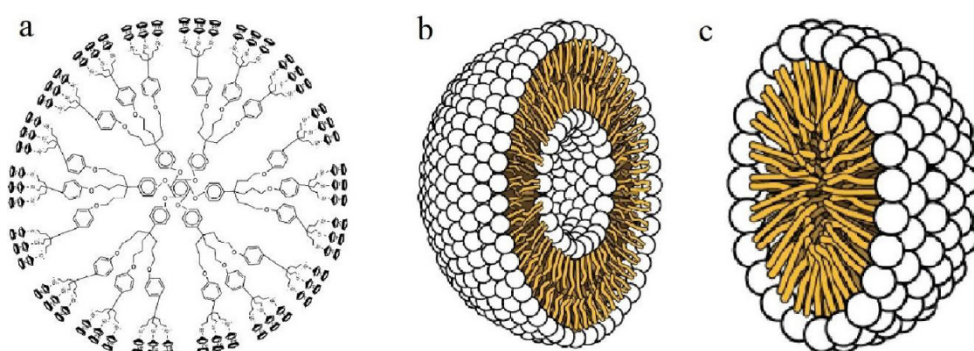


Figure 5. Organic NPs: (a) dendrimers, (b) liposomes and (c) micelles by Ealia & Saravanakumar (2017) [16].

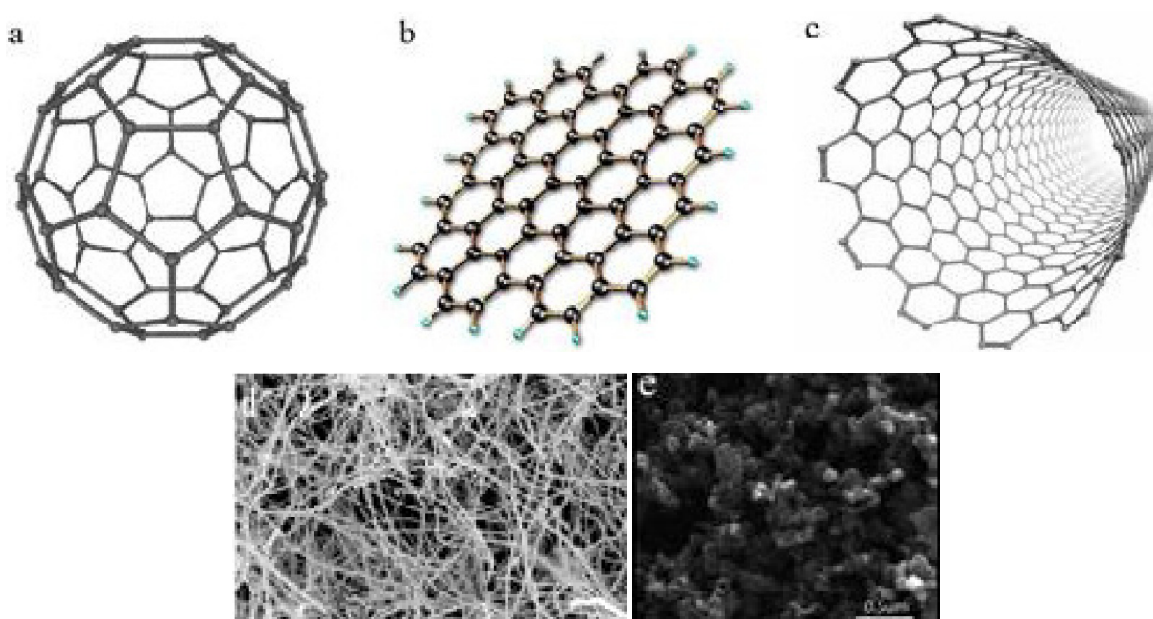


Figure 6. Carbon-based NPs: (a) fullerenes, (b) graphene, (c) CNTs, (d) carbon nanofibers and (e) carbon black by Ealia & Saravanakumar (2017) [16].

Carbon-based NPs are made principally from carbon. Examples include carbon nanotubes (CNTs), graphene, carbon nanofibers, carbon black, and fullerenes as shown in **Figure 6** above. CNTs are of two types: single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). Single-walled carbon SWCNTs have also been observed to exhibit high antimicrobial activity than MWCNTs. This increase in activity is because SWCNTs can penetrate better into cells which is a direct function of their smaller nanotube diameter [17].

A higher percentage of the contribution to the properties of NPs is from the surface atoms and energy. This is because NPs possess a much higher surface-to-mass ratio than their bulk materials. Different characterization methods are dependent on the physical properties of the nanoparticles, hence providing an incomplete view of the NP characteristics. The characterization of NPs also runs the risk of affecting the measured quantities [4]. Some of these characterization methods or techniques include transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), dynamic light scattering (DLS), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), thermogravimetric analysis (TGA), and Brunauer–Emmett–Teller (BET) analysis.

4. Applications of nanoparticles

4.1. Biofuels

The morphology, size and structure of metal catalysts and the use of electrolytes were also noted to improve the efficiency of this reduction by enhancing the adsorption of CO₂. This interface-enhanced CO₂ reduction reaction (RR) is also observed in Ag–CeO_x, demonstrating its wide usage and application. Au–CeO_x interface shows much higher activity and Faradaic efficiency that either Au or CeO_x alone for CO₂RR as depicted in **Figure 7** below [18].

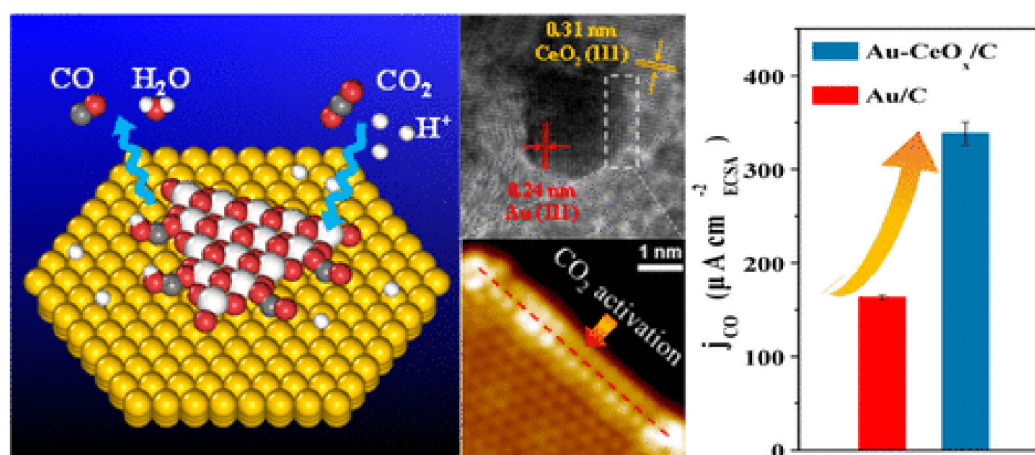


Figure 7. Nanoparticles in biofuel cells by Gao, et al. (2017) [18].

Enzymatic biofuel cells (EBFCs) have recently been used to harness the hidden electrical energy found in the chemical bonds of replicate fuel cells. These biological fuels include lactate, fructose, starch and glucose and are being catalyzed with the assistance of redox enzymes [19]. Nanomaterials and nanocomposites are being currently utilized in the research for effective electrode materials in solar cells, supercapacitors and biofuel cells.

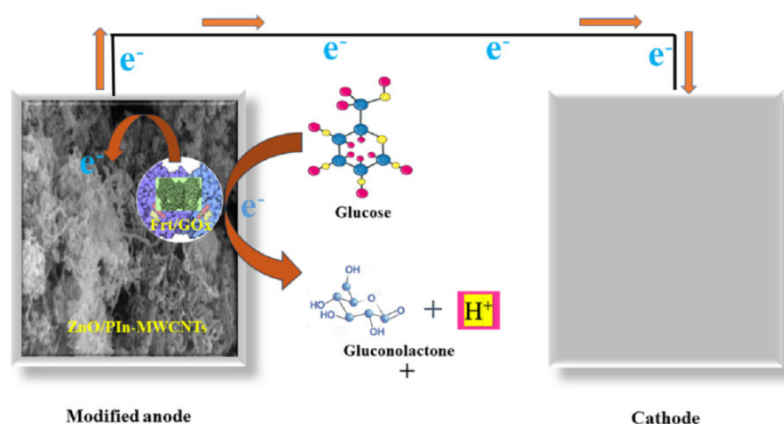


Figure 8. Assembly of fabricated bioanode by Inamuddin, et al. (2020) [19].

Nanotechnology has found great use in improving the property of electrochemical energy storage device (EESD) as shown in **Figure 8** above.

4.2. Medicine and drug delivery

Nanomedicine deals with NP and microparticle-based drug delivery systems for systemic applications. These have various advantages over the non-formulated and free drug delivery systems. NPs can target therapeutics in areas of the body that other conventional drugs cannot reach. These diagnostic and therapeutic nanoparticles broadly fall into two groups, namely inorganic (silica, gold, iron oxide) and organic (micelles, liposomes, polymeric) [20]. **Figure 9** below shows the clinically relevant nanoparticle types.

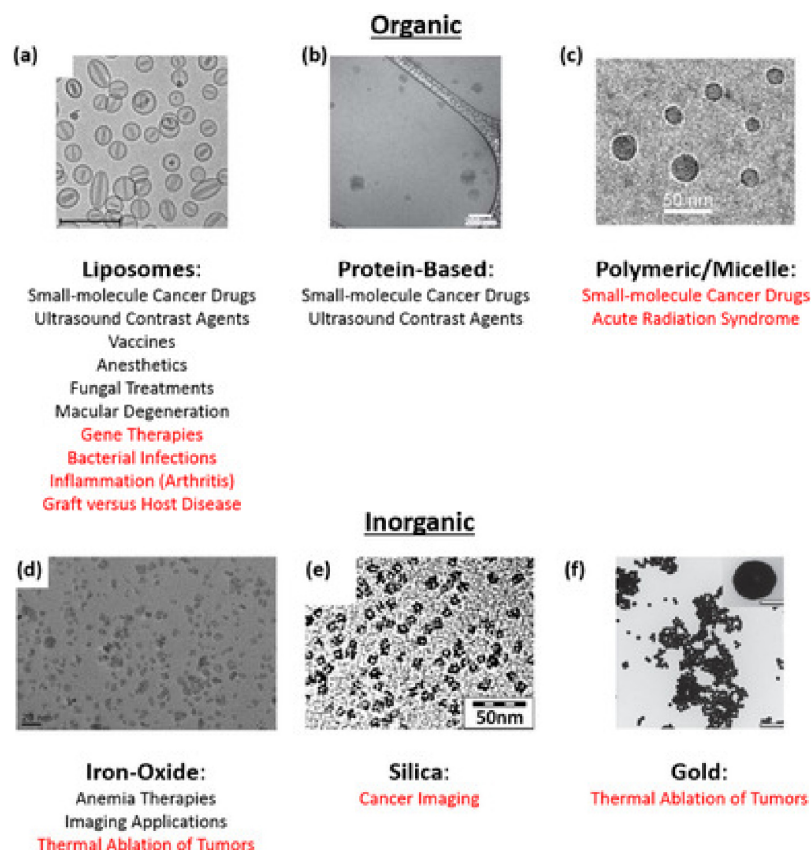


Figure 9. Clinically relevant NPs types by Anselmo & Mitragotri (2016) [20]: already approved applications (black) and applications in clinical trials (red).

NPs have for many years been used as chemotherapeutics in cancer treatment as carriers. They also find use in delivery of many anticancer therapeutic agents like DNA inhibitor oligonucleotides and antisense oligonucleotides among many other molecular targeting agents. NPs are also used as strong antigen or adjuvant carriers in vaccine development [21].

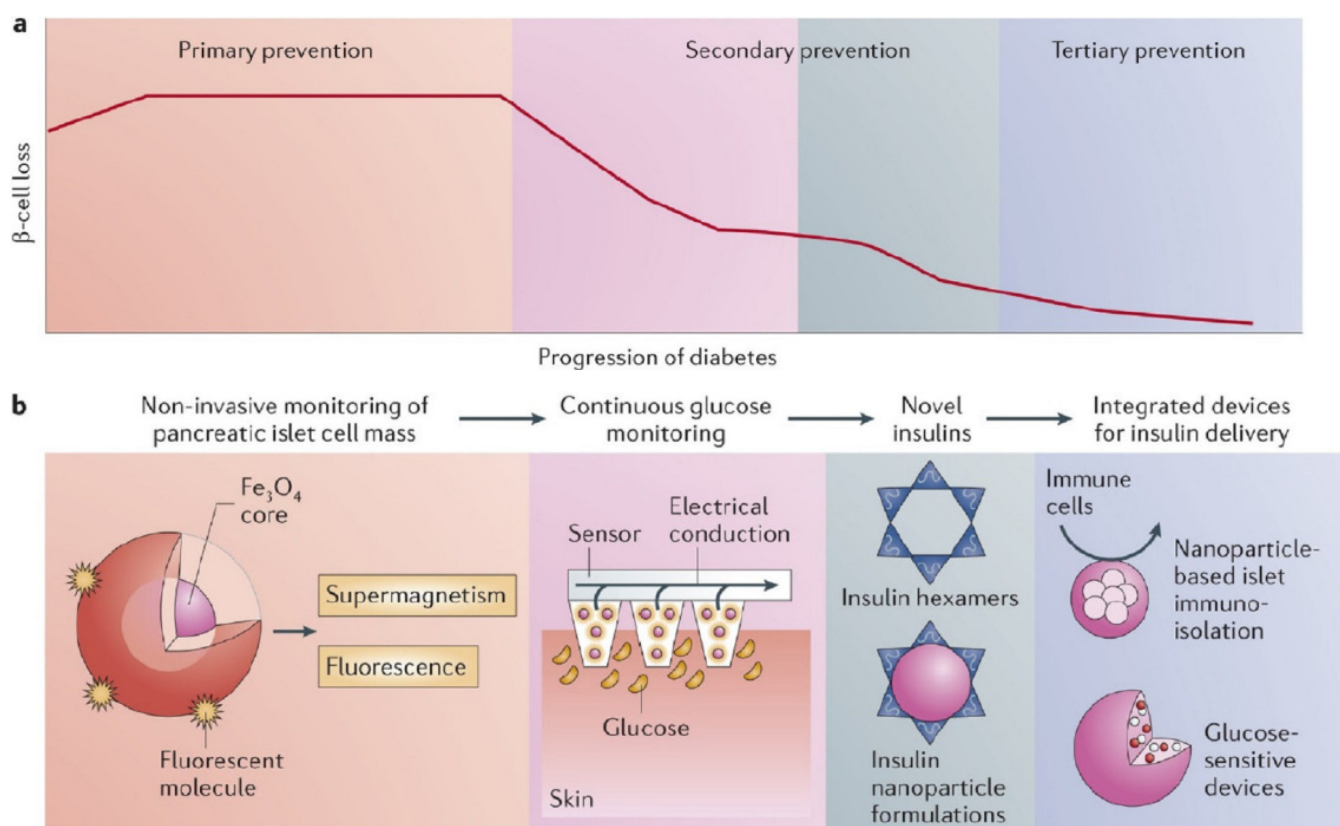


Figure 10. Nanotechnology-based approaches to address challenges in the diagnosis and treatment of diabetes by Veisheh, et al. (2015) [22].

In **Figure 10** above, there is shown the progression of diabetes from primary to tertiary and goes further to show the nano-based monitoring and treatment for each stage. NPs enhance the pharmacodynamics of insulin to better suit the physiological needs of the body. **Figure 10** also depicts how NPs can be used to maintain healthy normoglycaemic levels in those suffering from diabetes.

4.3. Nanoparticles in plants

Seed germination, growth and general development of plants can be given a boost via engineered nanotubes. The effect of NPs on plants is a function of their chemical composition, size, surface area, reactivity and dosage. Seed germination in soybean has been reported to be improved by the application of nano- SiO_2 and nano-titanium dioxide (nano- TiO_2). This is achieved by increasing the rate of nitrate reductase. Silica, palladium, gold and copper NPs also have a pronounced effect on lettuce seeds [23]. NPs are known to be transported in plants from their roots, stem and leaf to other parts of the plant via their vascular system. The degree of movement whether upward through the xylem or downward through the phloem is dependent on many factors including NP delivery method employed, plant species and total time of exposure. NPs transport in plants can increase the metal content of plants [24].

4.4. Detection applications

Chemiresistive metal-oxide NPs find use in conductometric sensor devices. This is the same for catalytic noble metal nanoclusters. Thin film arrays of varying rutile / anatase ratios are produced via gas-phase deposition of rutile titanium dioxide (TiO_2) clusters into an amorphous matrix. To change or customize the gas sensing properties of chemiresistors, catalytically active nanoclusters are added to the sensor surface [25]. Gold NPs are used in label-free detection methods. Loss of steric or electrostatic stabilization triggers aggregation of functionalized AuNPs. A formation of unstable AuNPs as a result of neutralization of surface charges promotes this aggregation which results in a color change. In the presence of a positively charged poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA), AuNPs aggregate as a result of electric neutralization. Due to high negative charge density of heparin, PDDA is bound strongly via electrostatic interaction to form a stable complex [26]. **Figure 11** below shows the effect of introduction of positively charged PDDA on AuNPs aggregation caused by electric neutralization. The concentration of heparin determines the degrees of color change.

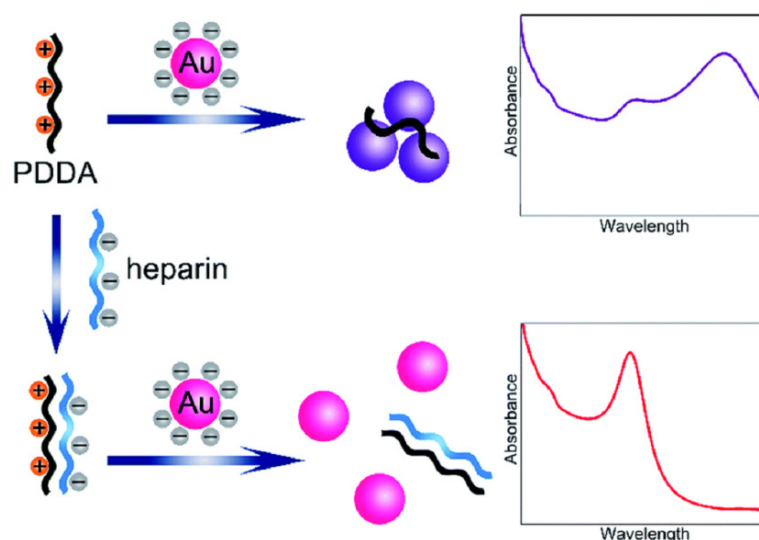


Figure 11. Schematic illustration of the principle for colorimetric detection of heparin by Ma, et al. (2019) [26].

4.5. Nanoparticles in cosmetics

Lipid NPs are finding increasing use in cosmetics manufacture. Nanostructured lipid carriers (NLCs) are mostly mixtures of solids and fluids. These lipid NPs are manufactured from lipids, emulsifiers and water / solvents via various methods. Some well-known cosmetics of nanoparticle origin include Cutanova cream nano repair Q10, summer masque crème nano-hydratant and nanolipid restore [27].

Silver NPs are used as preservatives in cosmetics, toothpastes and shampoos. This use of silver NPs stem from their anti-bacterial properties. AgNPs inhibit or destroy bacteria by damaging the cell wall of the bacteria. The potency of the NP is a function of its size and mode of preparation. AgNPs are also known to possess healing properties by strengthening the regenerative function of dermis cells. This causes the wounds to heal faster and prevents scar formation [28].

4.6. Building and construction

NPs are used in construction and building. These can be seen in CNTs used mechanical durability and crack prevention, silica NPs used to reinforce concrete and copper NPs used to increase corrosion resistance among many others. **Table 1** below lists some major NPs usage in the building and construction industry [29].

Table 1. Nanomaterials used in construction materials by Mohajerani, et al. (2019) [29].

Area	Nanoparticle	Applications
concrete	silicon	reinforcement in mechanical strength; rapid hydration
concrete	titania	increased degree of hydration; self-cleaning
concrete	CNT	mechanical durability; crack prevention
asphalt concrete; timber	aluminum oxide	increased serviceability
bricks mortar	clay	increased surface roughness
concrete	iron oxide	increased compressive strength; abrasion resistant
steel	copper	weldability; corrosion resistance; formability
asphalt concrete	zycosoil	increased fatigue life; higher compaction

To reduce energy consumption, thermo-responsive windows are manufactured which regulate the incoming solar radiation and / or blackbody radiation output in windows. These windows maximize the use of daylight without reverting to external power sources because they transmit light through glass panels and these panels automatically adapt to a wide temperature range. NPs–polymer composites are greatly employed in the manufacture of electro-responsive windows [30]. Metallic NPs, quantum dots (QDs) and some polymer and inorganic NPs are of much importance in the automobile, aeronautics and building industries.

4.7. Military applications

Mobile pigment NPs are used in the manufacture of better camouflage uniforms for the military. NPs are injected into the material of the uniforms for a more efficient camouflage [31]. In [32], it was reported that adding nanoparticles to cotton and polyester caused changes in reflection in the infrared region of the spectrum. They also deduced that increasing the mineral NPs concentration in printed fabrics limited the color fastness. Nanomaterials are used as absorbers in photodetectors. These detectors are fabricated via their active region being covered by synthesized lead selenium QDs (PbSe QDs). The PbSe particles are dispersed in 2-propanol

and spun coated with copper contacts. These are later deposited on fibreglass. These are used in infrared cameras for night vision [33]. CNTs are currently being developed as military body armor. CNT is 117-times stronger than steel. CNTs will serve as body armor to soldiers on the battlefield. To enhance durability, alloys are being incorporated into the CNTs [34].

5. Toxicity of nanoparticles

NP toxicity is generally a function of their physical and chemical characteristic. These characteristics include their size, shape, surface area, catalytic activity and active groups on the surface [15]. As NPs are increasingly manufactured, their adverse effect on human and animal health becomes a cause for concern [14]. The ingestion, absorption and inhalation of NPs induce the formation of reactive oxygen species (ROSs) and free radicals. These in turn give rise to different health issues ranging from inflammation, oxidative stress and finally, damage some biological materials like DNA and proteins. NPs can also cause continued toxicity with prolonged accumulation in the body [35]. It has been observed that titanium dioxide (TiO_2) NPs can cause premature hatching of zebrafish embryos. TiO_2 inhibits hatching and facilitates embryo deaths. NP-induced toxicity is also observed in the disruption of gills, skin and endocrine system [36].

6. Nano-sorbents in wastewater and soil remediation evaluations

Removal of toxic heavy metal ions from waste and contaminated water has been a concern to scientists for years. The use of synthetic compounds is of great concern to environmentalists because of the possibility of environmental hazards that can result. The use of traditional sorbents for heavy metal ion removal from waste water and contaminated soil has its disadvantages, mainly the inconvenience of separation in multi-metal ions solutions, poor performance and efficiency [37].

In recent decades, there has been an increasing array of nanostructured materials with the potential of being more effective adsorbents for wastewater treatment and water purification. The generally used adsorbent for contaminated soil remediation is activated carbon black which is costly. There is an ongoing search for better adsorbents and the features to be considered according to [38] include but not limited to:

- high adsorption and removal capabilities;
- stability for both chemical and thermal purposes;
- adequate selectivity;
- regeneration and recyclability (ability to recover used adsorbents);
- adequate tunability of porosity;
- ability to be functionalized;
- structural integrity and high mechanical strength;
- shape recovery;
- ability to self-clean and self-heal;
- amenability for production in bulk via green synthetic route;
- integration in large-scale treatment plants;
- and
- cheap for bulk production.

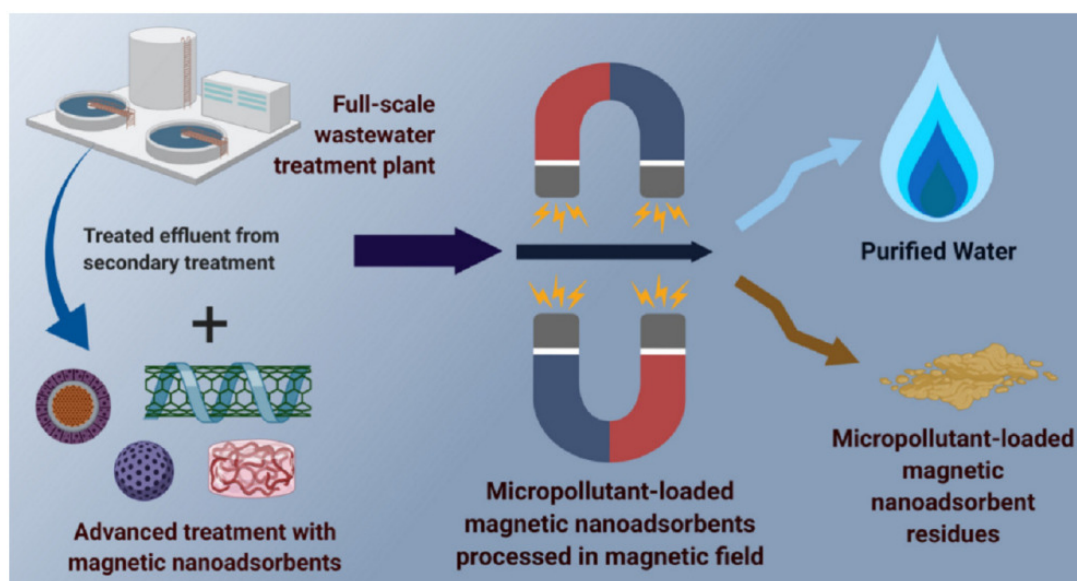


Figure 12. Magnetic separation: water purification / wastewater treatment plant by Mudhoo & Sillanpaa (2021) [38].

Figure 12 above depicts the use of magnetic nanoadsorbents in water purification and wastewater treatment via selective adsorption of the target micropollutants. Copper, like other heavy metals, accumulates in the human body hence causing adverse health effects such as high blood pressure, kidney, liver and respiratory problems. The nanoadsorbents used in removing copper ions from aqueous solutions can be classified into seven types (nanofibers, magnetic NPs, nanoscale / metallic oxides, aerogels, carbon-based, polymer-based and clay-based NPs) as depicted in Figure 13 below [39]. Adsorption is usually preferable in heavy metal ion removal due to design simplicity, low cost and high resistance to heavy metals. Contact time, pH and adsorbent dose all play important roles in the amount of heavy metals that can be adsorbed using nanosorbents [40].

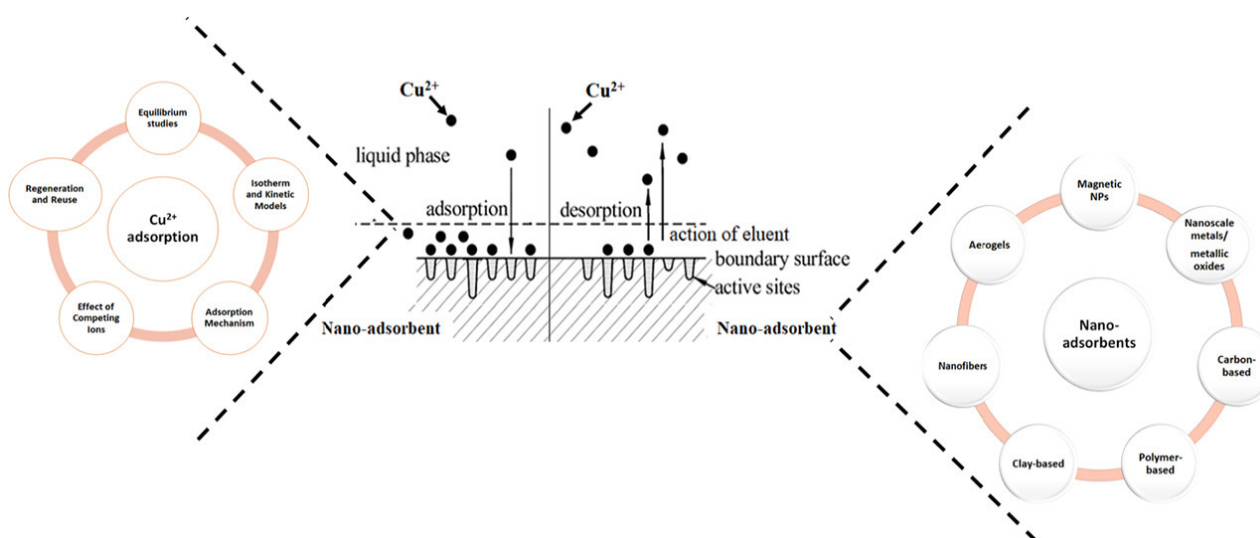


Figure 13. Classification of nano-adsorbents for Cu^{2+} removal by Emenike, et al. (2022) [39].

Nano-sorbents need to possess some additional properties for them to be acceptable in removing heavy metals from wastewater and contaminated soil. These are mainly concerned

with toxicity and economic viability. The nanosorbent chosen has to be cheap, readily available, non-toxic and is not a food source for man or animals [5]. In order to remove contaminants from wastewater, Fe–Al binary oxide nanosorbents is synthesized and used. Ferric nitrate nonahydrate $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and aluminum nitrate nonahydrate $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ are the precursor materials. The solvent used for dissolution was ethylene glycol and a ratio of 1:3, metal nitrates: ethylene glycol was employed.

The following parameters were also investigated: effects of pH and ionic strength, kinetic studies, effect of adsorbent dosage, effects of agitation speed, contact time, phosphate ion concentration and thermodynamic studies [41].

Other adsorbents which have been synthesized with iron oxide incorporating different metal ions include Al(III), Cr(III), Cu(II), Mn(IV), Ti(IV) and Zr(IV). These bimetallic / trimetallic oxide adsorbents result in increased surface area and surface charge which in turn increase the metal fixation and hence lead to a better metal ion removal.

Some other ideal nanosorbents for use in wastewater purification are magnetic nanoparticles. These are good for arsenic species owing to their affinity to arsenate and arsenide. In [42], it was started with 100 $\mu\text{g/L}$ As(V) with 0.5 g/L magnetite NPs in a sealed vessel. The contaminated groundwater contained 39 $\mu\text{g/L}$ total arsenic. The adsorption experiment showed that in 1 h, 83 $\mu\text{g/L}$ of arsenate was adsorbed from pipe-borne water. It was also observed that the amount of arsenic in contaminated groundwater solution was 10 $\mu\text{g/L}$ in about 10 min and further reduced to 5 $\mu\text{g/L}$ in about 1 h. These results were in line with the Langmuir isotherm model. It also showed that magnetic NPs successfully removed arsenic ions from wastewater and contaminated soil.

7. Challenges

Challenges usually encountered with NPs stem from toxicity of reducing agents in non-green synthesis methods. Ease of access to analysis equipment like SEM, XRD, TEM also poses challenges especially for developing countries. In nanomedicine, research on long term effects of NPs usage should be encouraged. Use of NPs in other areas of medicine aside cancer treatment should also be given more attention.

8. Conclusion

Nanoparticles synthesis, characterization, classification, applications and toxicity have been investigated. Ability of nanosorbents to remove metallic ions from wastewater and contaminated soil was reviewed. Synthesis of binary oxide nanosorbents was explored.

Several physicochemical properties of nanosorbents make them highly attractive as candidates for wastewater purification and contaminated soil remediation. Challenges associated with nanosorbents stem mostly from the scarcity of the plant material. The plant material to be used need not be a food source for man or animals. Toxicity to human cells also poses problems of which nanosorbents or which synthetic pathway to employ. Nanoparticles entering the human body via ingestion, absorption or inhalation has been reported to be the cause of the formation of reactive oxygen species and free radicals which are harmful.

Further research should be focused on economic viability and further reducing toxicity of nanosorbents.

References

- [1] J. E. Hulla, S. C. Sahu, A. W. Hayes. Nanotechnology: History and future. *Human & Exp. Toxicol.*, 2015, 34, 12, 1318-1321.
- [2] Eds. M. R. Wiesner, J.-Y. Bottero. *Applications and Impacts of Nanomaterials*, 2007, New York, McGraw-Hill Co.
- [3] Ed. A. B. Santamaria. *Nanoparticle World: History and Introduction to Their Diversity in Medicine*, 2017, Boca Raton, CRC Press Taylor & Francis Group.
- [4] M. M. Modena, B. Ruhle, T. P. Burg, S. Wuttke. Nanoparticle characterization: What to measure. *Adv. Mater.*, 2019, 31, 32, 1-26.
- [5] K. Atkovska, K. Lisichkov, G. Ruseska, A. T. Dimitrov, A. Grozdanov. Removal of heavy metal ions from wastewater using conventional and nanosorbents: A review. *J. Chem. Technol. & Metall.*, 2018, 53, 2, 202-219.
- [6] H. Duan, D. Wang, Y. Li. Green chemistry for nanoparticle synthesis. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, 16, 5778-5792.
- [7] P. Khandel, R. K. Yadaw, D. K. Soni, L. Kanwar, S. K. Shahi. Biogenesis of metal nanoparticles and their pharmacological applications: Present status and application prospects. *J. Nanostr. Chem.*, 2018, 8, 217-254.
- [8] X. Ji, N. Kong, J. Wang, W. Li, Y. Xiao, S. T. Gan, Y. Zhang, Y. Li, X. Song, Q. Xiong, S. Shi, Z. Li, W. Tao, H. Zhang, L. Mei, J. Shi. A novel top-down synthesis of ultrathin 2D boron nanosheets for multimodal imaging-guided cancer therapy. *Adv. Mater.*, 2018, 30, 36, 2-5.
- [9] N. Yakovenko, B. Amouroux, M. Albignac, F. Collin, C. Roux, A. Mingotaud, P. Roblin, C. Coudret, A. Ter-Halle. Top-down synthesis of luminescent microplastic and nanoplastics by incorporation of upconverting nanoparticles for environmental assessment. *Environ. Sci. Nano*, 2022, 7, 21-22.
- [10] A. J. M. Mackus, M. J. M. Merckx, W. M. M. Kessels. From the bottom-up: Toward area-selective atomic layer deposition with high selectivity. *Chem. Mater.*, 2019, 31, 1, 2-12.
- [11] I. Hussain, N. B. Singh, A. Singh, H. Singh, S. C. Singh. Green Synthesis of nanoparticles and its potential application. *Biotechnol. Lett.*, 2016, 38, 545-560.
- [12] M. Ovais, A. Raza, S. Naz, N. U. Islam, A. T. Khalil, S. Ali, M. A. Khan, Z. K. Shinwari. Current state and prospects of the phytosynthesized colloidal gold nanoparticles and their applications in cancer theranostics. *Appl. Microbiol. & Biotechnol.*, 2017, 101, 9, 3551-3565.
- [13] H. Nadaroglu, A. A. Gungor, S. Ince. Synthesis of nanoparticles by green synthesis method. *Int. J. Innov. Res. & Rev.*, 2017, 1, 1, 6-9.
- [14] W. Yang, L. Wang, E. M. Mettenbrink, P. L. De Angelis, S. Wilhelm. Nanoparticle Toxicology. *Ann. Rev. Pharmacol. & Toxicol.*, 2021, 61, 269-289.
- [15] A. Sukhanova, S. Bozrova, P. Sokolov, M. Berestovoy, A. Karaulov, I. Nabiev. Dependence of nanoparticle toxicity on their physical and chemical properties. *Nanoscale Res. Lett.*, 2018, 13, 44, 1-21.
- [16] S. A. M. Ealia, M. P. Saravanakumar. A review on the classification, characterization, synthesis of nanoparticles and their application. *IoP Conf. Ser.: Mater. Sci. & Eng.*, 2017, 263, 3, 3-6.

- [17] S. M. Dizaj, A. Mennati, S. Jafari, K. Khezri, K. Adibkia. Antimicrobial activity of carbon-based nanoparticles. *Adv. Pharmaceut. Bull.*, 2015, 5, 1, 19-23.
- [18] D. Gao, Y. Zhang, Z. Zhou, F. Cai, X. Zhao, W. Huang, Y. Li, J. Zhu, P. Liu, F. Yang, G. Wang, X. Bao. Enhancing CO₂ electroreduction with the metal-oxide interface. *J. ACS*, 2017, 139, 16, 5652-5655.
- [19] Sh. N. Inamuddin, M. I. Ahamed, S. Kanchi, H. A. Kashmery. Green synthesis of ZnO nanoparticles decorated on polyindole functionalized-MCNTs and used as anode material for enzymatic biofuel cell applications. *Sci. Rep.*, 2020, 10, 1, 5052, 1-10.
- [20] A. C. Anselmo, S. Mitragotri. Nanoparticles in the clinic. *Bioeng. & Translat. Med.*, 2016, 1, 1, 10-29.
- [21] J. Shi, P. W. Kantoff, R. Wooster, O. C. Farokhzad. Cancer nanomedicine: Progress, challenges and opportunities. *Nat. Rev. Cancer*, 2017, 17, 20-37.
- [22] O. Veisheh, B. C. Tang, K. A. Whitehead, D. G. Anderson, R. Langer. Managing diabetes with nanomedicine: Challenges and opportunities. *Nat. Rev. Drug Discov.*, 2015, 14, 45-57.
- [23] M. H. Siddiqui, M. H. Al-Whaibi, M. Firoz, M. Y. Al-Khaishany. Role of nanoparticles in plants. In: *Nanotechnology and Plant Sciences. Nanoparticles and Their Impact on Plants* (Ed. M. H. Siddiqui, M. H. Al-Whaibi, M. Firoz), 2015, Cham, Springer, 19-35.
- [24] Y. Su, V. Ashworth, C. Kim, A. S. Adeleye, P. Rolshausen, C. Roper, J. White, D. Jassby. Delivery, uptake, fate and transport of engineered nanoparticles in plants: A critical review and data analysis. *Environ. Sci.: Nano*, 2019, 8, 10-13.
- [25] P. Grammatikopoulos, S. Steinhauer, J. Vernieres, V. Singh, M. Sowwan. Nanoparticle design by gas-phase synthesis. *Adv. Phys. X*, 2016, 1, 1, 81-100.
- [26] X. Ma, X. Kou, Y. Xu, D. Yang, P. Miao. Colorimetric sensing strategy for heparin assay based on PDDA-induced aggregation of gold nanoparticle. *Nanoscale Adv.*, 2019, 1, 486-489.
- [27] D. Patel, V. Kumar, R. Kesharwani, B. Mazumdar. Lipid nanoparticle a novel carrier for cosmetics and topical preparation: A review. *Inventi Rapid: Cosmeceuticals*, 2015, 2015, 3, 1-6.
- [28] S. Gajbhiye, S. Sakharwade. Silver nanoparticles in cosmetics. *J. Cosmetics, Dermatolog. Sci. & Appl.*, 2016, 6, 1, 4-5.
- [29] A. Mohajerani, L. Burnett, J. V. Smith, H. Kurmus, J. Milas, A. Arulrajah, S. Horpibulsuk, A. A. Kadir. Nanoparticles in construction materials and other applications and implications of nanoparticle use. *Mater.*, 2019, 12, 19, 3-4.
- [30] H. N. Kim, S. Yang. Responsive smart windows from nanoparticle–polymer composites. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30, 2, 1-4.
- [31] V. Srinivas. What are the uses and applications of nanoparticles. *American J. Preven. Med. & Public Health*, 2021, 7, 6, 1-1.
- [32] H. Jafari, M. K. Mehrizi, S. Fattahi. The effect of inorganic nanoparticles on camouflage properties of cotton / polyester fabrics. *Prog. Color, Colorants & Coatings*, 2016, 9, 29-40.
- [33] H. Dortaj, M. Dolatyari, A. Zarghami, F. Alidoust, A. Rostami, S. Matloub, R. Yadipour. High-speed and high-precision PbSe / PbI₂ solution process mid-infrared camera. *Sci. Rep.*, 2021, 11, 1533, 3-6.
- [34] A. Molestina, K. R. Ravichandran, M. N. Welleck. Military applications of nanotechnology. *Students Papers in Public Policy*, 2020, 2, 1, 4-6.

- [35] S. W. Shin, I. H. Song, S. H. Um. Role of physicochemical properties in nanoparticle toxicity. *Nanomater.*, 2015, 5, 3, 1351-1365.
- [36] C. Chakraborty, A. R. Sharma, G. Sharma, S. Lee. Zebrafish: A complete animal model to enumerate the nanoparticle toxicity. *J. Nanobiotechnol.*, 2016, 14, 65, 5-8.
- [37] R. Kumar, J. Chawla, I. Kaur. Removal of cadmium ion from wastewater by carbo-based nanosorbents: A review. *J. Water & Health*, 2015, 13, 1, 18-33.
- [38] A. Mudhoo, M. Sillanpaa. Magnetic nanoadsorbents for micropollutant removal in real water treatment: A review. *Environ. Chem. Lett.*, 2021, 19, 4393-4413.
- [39] E. C. Emenike, A. G. Adeniyi, P. E. Omuku, K. C. Okwu, K. O. Iwuozor. Recent advances in nano-adsorbents for the sequestration of copper from water. *J. Water Proc. Eng.*, 2022, 47, 2-4.
- [40] B. O. Ayomide, G. U. Obuzor, Ch. Obi. Soil remediation using zero-valent iron nanoparticle modified with *Spondias mombin* leaves extract. *Caliphate J. Sci. & Technol.*, 2022, 2, 175-176.
- [41] A. S. Tofik, A. M. Taddesse, K. T. Tesfahun, G. G. Girma. Fe–Al binary oxide nanosorbent: Synthesis, characterization and phosphate sorption Property. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2016, 4, 2458-2468.
- [42] P. Z. Ray, H. J. Shipley. Inorganic nano-sorbents for the removal of heavy metals and arsenic: A review. *RSC Adv.*, 2015, 38, 10-12.

**GTU nano 2021: SHORT CHRONICLE AND PHOTO AND
SCREENSHOT GALLERY. 6th INTERNATIONAL CONFERENCE
“NANOTECHNOLOGY” IN MEMORY OF PROFESSOR ALEX
GERASIMOV – INITIATOR OF GTU’S NANOCONFERENCES**

Nanotechnology is known as one of the present-day disrupting technologies, which are able to change the life of a society essentially.

L. Chkhartishvili

To overcome the challenges of the Covid–19 pandemic situation – the difficulties of traveling to other countries, the need to maintain distance and others requirements, the broad perspective of virtual meetings is obvious for good communication in the research areas.

In this chronicle, we present some mini-stories and screens/photos from the virtual meeting of the 6th International Conference “Nanotechnology” – GTU nano 2021, held in Tbilisi, Georgia, at October 4 – 7, 2021, organized by the Georgian Technical University (GTU). This Conference was dedicated to the memory of well-known Professor Alex Gerasimov – initiator of GTU’s regular nano-conferences in Georgia.

The International Scientific Committee of the GTU nano 2021 was very representative, presented by famous scientists from various countries, universities, institutes, research centers in the field of nanotechnology. Numerous well-known and also young researchers/participants and experts from Armenia, Azerbaijan, Belarus, China, Czech Republic, Georgia, Germany, Hungary, India, Iraq, Italy, Japan, Kazakhstan, Mexico, Poland, Russia, Serbia, Turkey, Ukraine, and United States of America took part in this virtual conference.

Committees

GTU nano 2021 was conducted by the International Scientific Committee:

Chairman: David Gurgenidze (Georgia)

Vice-Chairman: Zurab Gasitashvili (Georgia)

Members: Rosa Abdulkarimova (Kazakhstan), Osman Adiguzel (Turkey), Khalid Al-Ammar (Iraq), Hossein Aminian (Canada), Hamlet Avetissian (Armenia), Rick Becker (USA), Stefano Bellucci (Italy), Galina Benemanskaya (Russia), Vladimir Berkovits (Russia), Dieter Bimberg (Germany), Levan Chkhartishvili (Georgia), Volodymyr Chumakov (Ukraine), Russell Dupuis (USA), Ahmed El-Saghier (Egypt), David Hui (USA), George Japaridze (Georgia), Bilgin Kaftanoglu (Turkey), David Katoshevski (Israel), Pawan Khanna (India), Boris Kharissov (Mexico), Laszlo Kotai (Hungary), George Kvesitadze (Georgia), Haldun Kurama (Turkey), Olena Lavrynenko (Ukraine), Sergey Maksimenko (Belarus), Fernand D. S. Marquis (USA), Roderick Melnik (Canada), Mustafa Muradov (Azerbaijan), Ivane Murusidze (Georgia), Archil Prangishvili (Georgia), Vladimir Sanin (Russia), Lina Sartinska (Ukraine), Gintautas Skripkiunas (Lithuania), Masatoshi Takeda (Japan), Klaus Thiessen (Germany), David Tomanek (USA), Onuralp Yucel (Turkey), Pawel Zukowski (Poland)

GTU nano 2021 was organized by the National Organizing Committee:

Chairman: Levan Chkhartishvili

Secretary: Mikheil Chikhradze

Members: Tamar Berberashvili, Amiran Bibilashvili, Tamar Bzhalava, Lali Chakhvashvili, Nikoloz Chikhradze, George Chiradze, Archil Chirakadze, Ketevan Davitadze, Guram Dgebuadze, Akaki Gigineishvili, Gela Goderdzishvili, Kakha Gorgadze, George Iluridze, Nikoloz Jalabadze, George Japaridze, Zurab Jibuti, David Jishiashvili, Tinatin Kaishauri, Paata Kervalishvili, Ketevan Kotetishvili, Tamar Lominadze, Parmen Margvelashvili, Levan Matsaberidze, Vladimir Mikelashvili, Tamaz Minashvili, George Nabakhtiani, Lili Petriashvili, Shota Sidamonidze, Otari Shonia, David Tavkhelidze, Michael Vepkhvadze, Otari Zumburidze

Short history

The international conferences on nanotechnology have been regularly held in Georgia since 2010 every two years, attracting professionals working in various related fields, including nanotechnology, nanophysics, nanochemistry, nanobiology, nanomedicine, nanomaterials, nanoengineering, nanoelectronic, nanosafety, nanoeducation, etc.

Nano – 2010: 1st International Conference “Nanochemistry – Nanotechnologies”, 2010 March 23 – 24, Tbilisi, Georgia

Nano – 2012: International Scientific Conference “Basic Paradigm in Science and Technology Development for the 21st Century” dedicated to the 90th Anniversary of the Georgian Technical University. Special Section – 2nd International Conference “Nanotechnologies”, 2012, September 19 – 21, Tbilisi, Georgia

Nano – 2014: 3rd International Conference “Nanotechnologies”, 2014, October 20 – 24, Tbilisi, Georgia

Nano – 2016: 4th International Conference “Nanotechnologies”, 2016 October 24 – 27, Tbilisi, Georgia

Nano–2018: 5th International Conference “Nanotechnologies”, 2018 November 19 – 22, Tbilisi, Georgia

GTU nano 2021: 6th International Conference “Nanotechnology” in memory of Prof. Alex Gerasimov – initiator of GTU’s nanoconferences, 2021 October 4 – 7, Tbilisi, Georgia

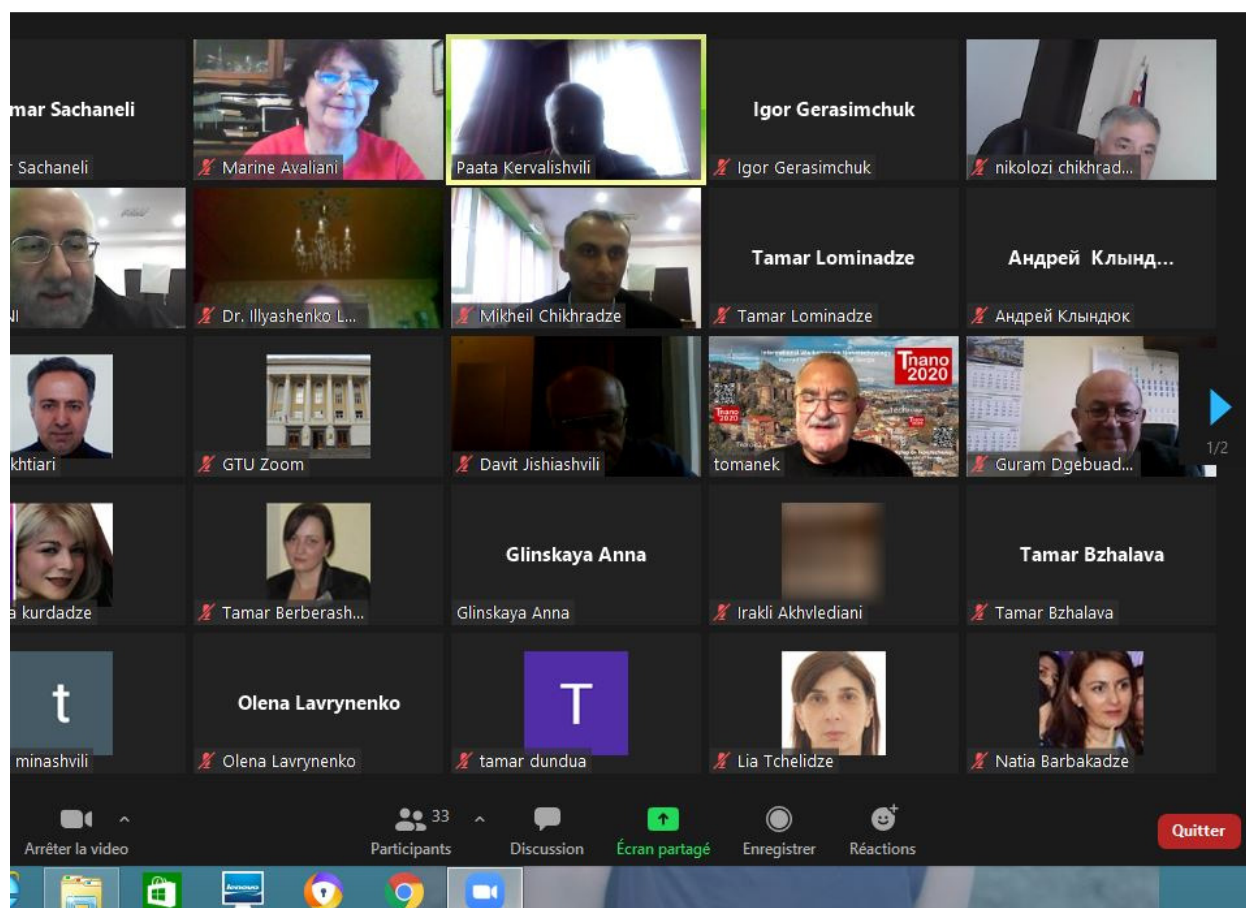
The said last Conference dedicated to the memory of Alex Gerasimov (1936 – 2019) was supposed to be held in 2020, but the pandemic situation did not allow it. Thanks to the significant efforts of the organizers of this scientific forum, it was decided to hold it in October, 2021 as a virtual meeting.

The list of invited papers and other information are available on the conference website: <http://www.nano2020.gtu.ge/>.

In total, the conference National Organizing Committee has received 105 abstracts of presentation. The submitted papers’ abstracts were published electronically in the Abstracts Book (Compilers: L. Chkhartishvili and M. Chikhradze):

<https://www.nanostudies.org/index.php/nano/article/view/14/61>.

Authors of the selected conference papers were invited for publication in following conference partner-journals: Nano Studies, European Chemical Bulletin, Journal of Pharmaceutical and Applied Chemistry and Eastern-European Journal of Enterprise Technologies.



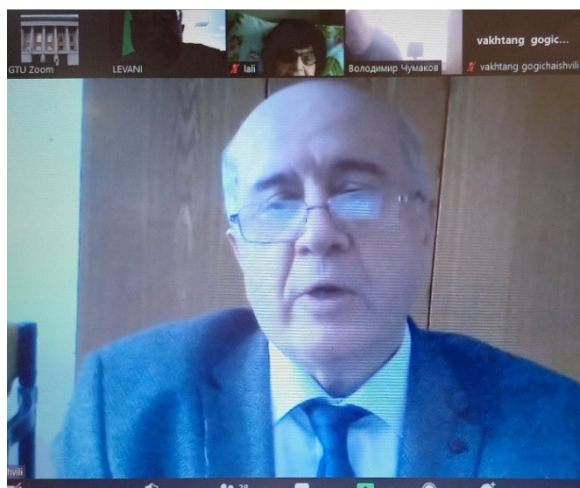
Screenshot of one of virtual meeting moments.

Advancement of Conference

The virtual meeting was opened by Professor Zurab Gasitashvili, vice-Rector of the Georgian Technical University and Vice-Chairman of the GTU nano 2021's International Scientific Committee.

In his speech, he emphasized: “We hope that at this GTU’s conference the main directions of future nano-research will be determined and the discussion held here will give a significant impact to mutually beneficial cooperation between universities and research centers of different countries in the development of new nanotechnologies. Professors and researchers in the field of nanotechnology of the GTU are ready to actively participate in the fruitful work of the conference. The 6th International Conference is dedicated to the blessed memory of the professor of our university – Alex Gerasimov. Professor Gerasimov as scientist, teacher, and organizer of production significantly contributed in development of nanotechnology and nanophysics, training of young personnel, and construction of the electronic industry in Georgia. He initiated the transfer of nanoconferences to GTU and afterwards made a lot of efforts for their successful implementation”.

Regarding other important points of the presentations, as Prof. Zurab Gasitashvili noted, the virtual sessions’ program includes approximately 65 invited, oral and poster presentations. Organizers of this virtual meeting are honored that 40 leading scientists from 21 countries have agreed to join in the conference International Scientific Committee – many thanks to all of them for their assistance and contribution.

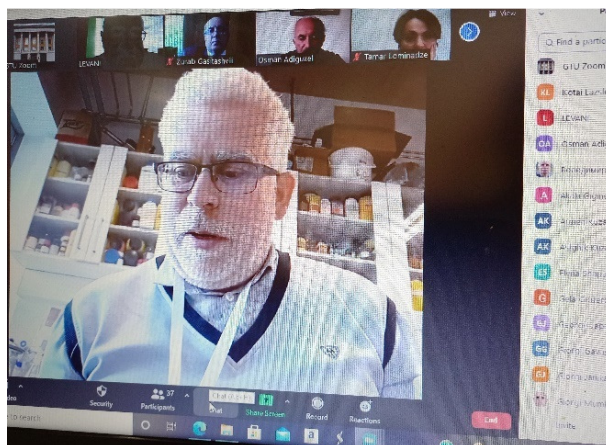


Prof. Zurab Gasitashvili's opening speech.

He also warmly thanked the National Organizing Committee for their hard work carried out during the preparation of the Conference.



**Conference organizers and session chairs
Prof. L. Chkhartishvili and Dr. M. Chikhradze.**

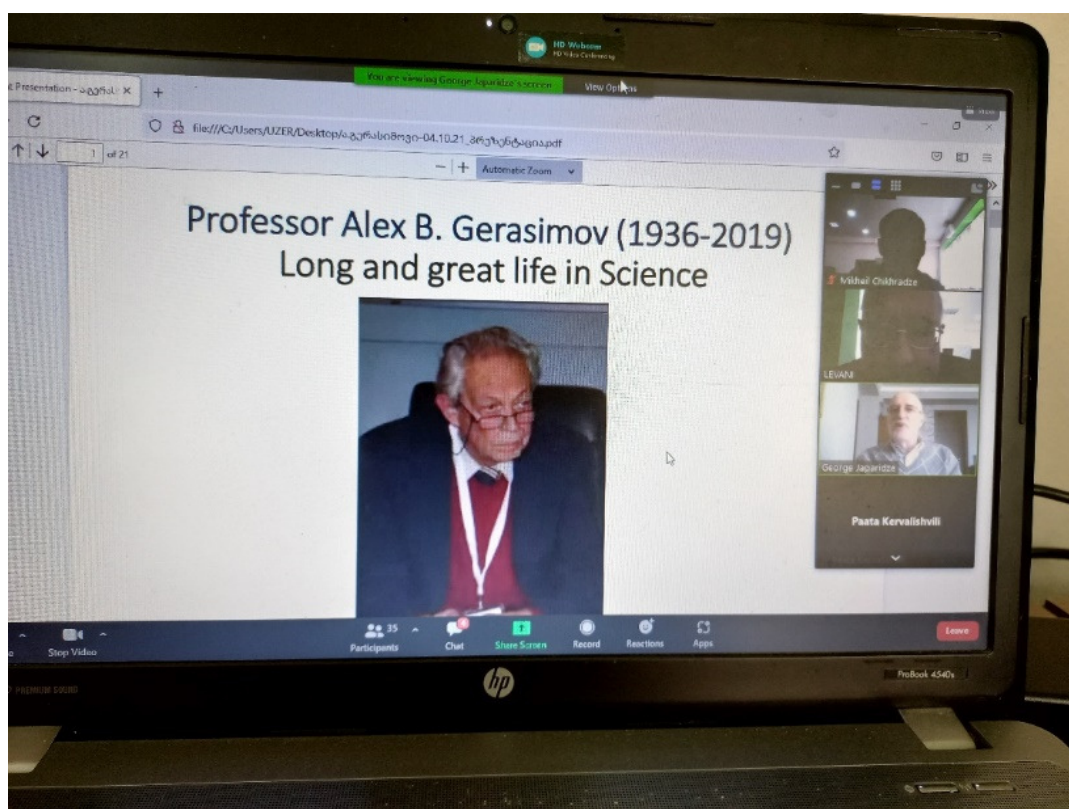


Greetings from Dr. Laszlo Kotai (Hungary).

Among the well-known scientists who cordially greeted all contributors of virtual meeting via Zoom was Dr. Laszlo Kotai (Hungary). He wished the organizers and moderators of the conference L. Chkhartishvili and M. Chikhradze a fruitful work.

Presentations and discussions

At GTU nano 2021, the life path and scientific works of Professor Alex Gerasimov were presented by Academician George I. Japaridze, Academician-Secretary of Department of Mathematics and Physics of the Georgian National Academy of Sciences and Professor of the Ilia State University, Tbilisi, Georgia.



Long and great life in science of Prof. Alex Gerasimov.

Alex Gerasimov lived and worked in Tbilisi. A. Gerasimov completed his MSc in Physics at 1959 and obtained Doctor's Degree at 1988. Having been involved in materials research for about six decades, A. Gerasimov also worked as Researcher and then Chair of Department and Scientific-Research Laboratory of Semiconductor Microelectronics at the Tbilisi State University and Head of Laboratory at the Scientific Institute of Microelectronics. In the last decade, A. Gerasimov worked as a Professor in the Department of Engineering Physics at the Georgian Technical University. He was Scientific Director of the Gerasimov Research Laboratory at the Representative Office in Georgia of the Liquid Light Inc., Seattle, USA.

Alex Gerasimov worked not only in academic domain, but also in microelectronic industry: he was Deputy Director and Chief Engineer of the Industrial-Scientific Association 'Mion'. According to the recollection of his 'Mion' colleagues, he was fair, honest, probing, cultivated, exigent, but objective and impartial man. A. Gerasimov developed his proficiency in

the fields of solid state physics, semiconductors, microelectronics, nanophysics, nanotechnology, etc. He has (co)authored more than 240 publications and several invention patents. In 1998, his work “Exoelectronic Emission of Solids” was recognized as a scientific discovery.



**Alex Gerasimov at 4th International Conference “Nanotechnologies”, 2016
October 24 – 27, Tbilisi, Georgia (Nano – 2016).**



**Alex Gerasimov at 6th International Conference and Exhibition on Nano and Advanced Materials,
2018 August 6 – 8, Quebec-City, Canada (ICANM 2018).**

When reflecting on the personality and life of Alex Gerasimov one could sum up with writer’s words: “Don’t be sad, that he is gone, but rejoice that he lived and was so creative”.

In his last years, Alex Gerasimov intensively developed own Molecular-Potential Theory or Electron-Potential Theory of Substance. At GTU nano 2021, the prospects for Gerasimov’s molecular-potential approach to nanotechnology were presented by Professor Levan Chkhartishvili (Georgian Technical University, Tbilisi, Georgia).

Actually, it is not a theory, but a powerful semiempirical method allowing a quite good general description of the complex of physical properties of substances, in particular, nanomaterials. According to the Gerasimov’s molecular-potential approach, all the properties of a substance are determined by the chemical bonds between constituent atoms. In the equilibrium, all the valence electrons are in bonding states. But, under various external influences part of them transits into the anti-bonding states. It changes the system properties. In nanomaterials, ratio of numbers of surface and bulk atoms strongly exceeds that for macroscopic

specimen of same material. Accordingly, because of breaking chemical bonds in nanomaterials are palpably weakened. This explains changes in materials' properties at increasing in their dispersity. As for the validity limits, for Gerasimov's molecular-potential approach, they should be defined in the near future.

Session 1 – Chairs: Levan Chkhartishvili and Mikheil Chikhradze

Invited speakers and/or virtual presenters defined the following attention-grabbing themes: “Microstructural characterization of structural phase transformations in shape memory alloys” (O. Adiguzel, Firat University, Turkey); “Modification of clay rocks for obtaining a highly active pozzolanic admixture” (E. Shapakidze, Tbilisi State University, Georgia); “Adsorption and photodegradation of quinoline yellow, ponceau 4R and brilliant blue FCF onto ZnAl LDH–LDO/PVA nanocomposite” (O. O. Balayeva, Baku State University, Azerbaijan); “Single-photon thermoelectric detector with Bi(Pb)-2223 superconducting thin film layers” (A. Kuzanyan, Institute for Physical Research, Armenia); “Spiropyrans with negative photochromism for nanotechnology” (L. Devadze, Institute of Cybernetics, Georgia); and “Nanocomposite hydrogels and its application for environmental remediation” (H. Kurama, Eskisehir Osmangazi University, Turkey).



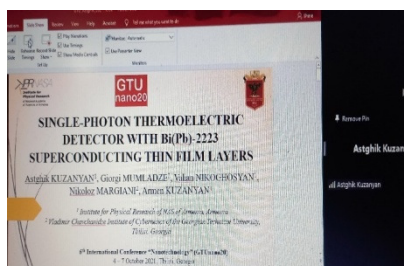
**Chair Prof. Levan
Chkhartishvili (Georgia).**



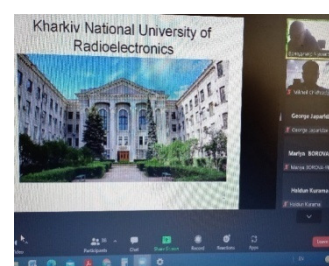
**Chair Dr. Mikheil
Chikhradze (Georgia).**



**Invited Speaker Prof.
Osman Adiguzel (Turkey).**



**Presentation by Dr.
Astghik Kuzanyan (Armenia).**



**Presentation by Prof.
Volodymyr Chumakov (Ukraine).**

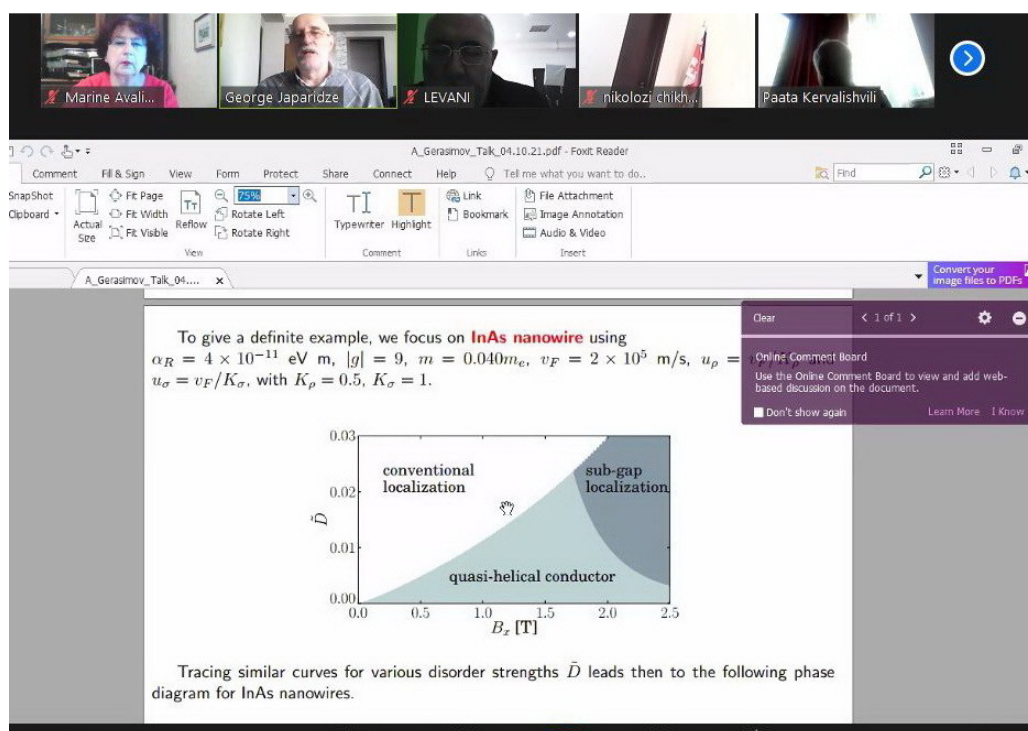
A great interest of the participants of the meeting was aroused by presentations made by speakers from Ukraine: “Biosynthesis of luminescent Ag₂S quantum dots and study of their optical features and genotoxic effects” (M. Borova, Institute of Food Biotechnology and Genomics, Ukraine) and “On the model of bactericidal action of UV radiation” (V. Chumakov, Nat. Univ. of Radioelectronics, Kharkiv, Ukraine).

Session 2 – Chairs: Paata Kervalishvili and Ivane Murusidze

At the second session, first it was presented a very interesting topic: “Unconventional metallic phases in a quantum wire with modulated spin–orbit coupling” (G. I. Japaridze, Ilia State University, Georgia).

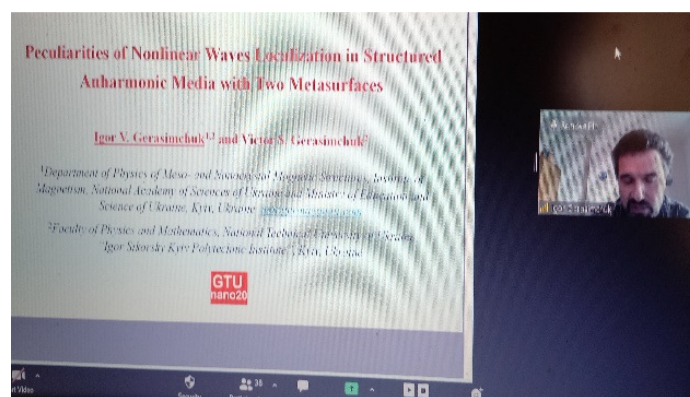


Chair Prof. Paata Kervalishvili.



Invited Presentation by Prof. George I. Japaridze (Georgia).

After living discussions on this invited presentation – during of the aforementioned session, the following themes were presented: “Preparation of graphene oxide composites containing nanosized silver, copper, and titanium oxide and study of their biocidal properties” (T. Dundua, Georgian Technical University, Georgia); “New achievements in thermotherapy” (G. Gavashelishvili, Georgian Technical University, Georgia); “Peculiarities of nonlinear waves localization in structured anharmonic media with two metasurfaces” (I. V. Gerasimchuk, Institute of Magnetism, Ukraine); “On the quantification of the striatum neurochemical profile using steam MRS: A comparison of 3T versus 7T in a cohort of elderly subjects” (A. Gogishvili, Institute of Neuroscience and Medicine 4, Germany).

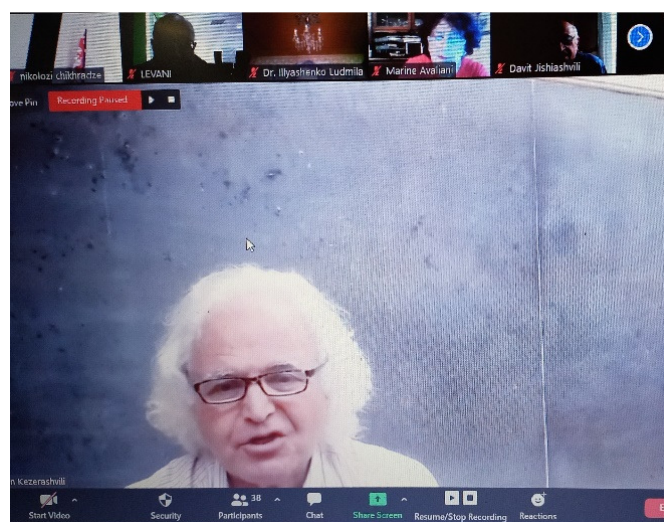


Presentation by Dr. Igor V. Gerasimchuk (Ukraine).

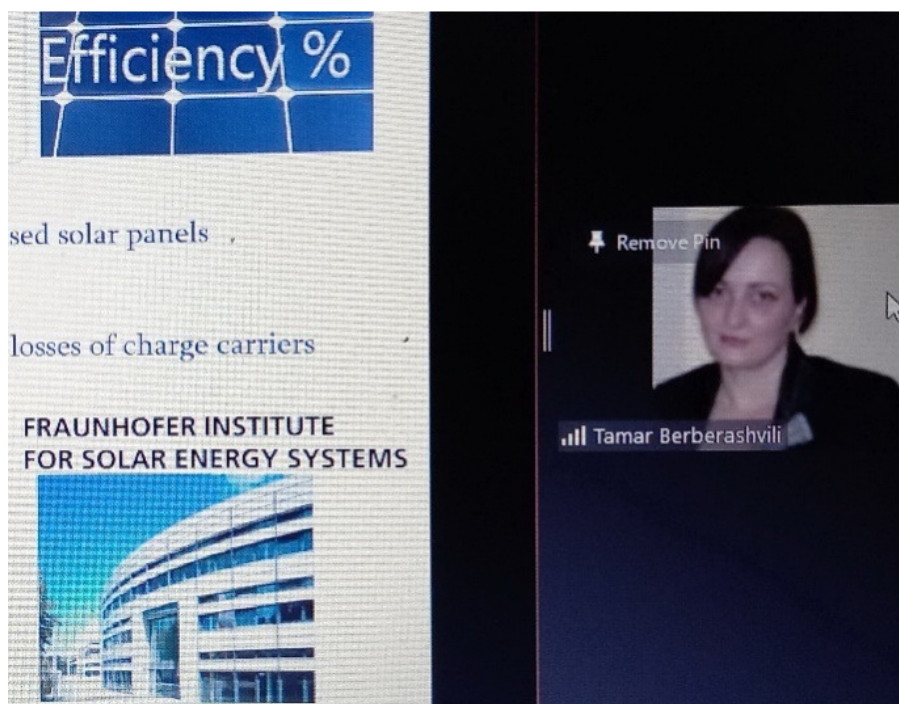


Presentation by Dr. Ana Gogishvili (Germany).

The interesting topics were discussed via bright presentations: “Pseudo-protein-based nanoparticles show promise as carriers for ophthalmic drug delivery” (T. Kantaria, Agricultural University of Georgia, Georgia) and “Magnetoexcitons in novel two-dimensional materials in monolayers, bilayer, and van der Waals heterostructures” (R. Ya. Kezerashvili, City University of New York, USA).

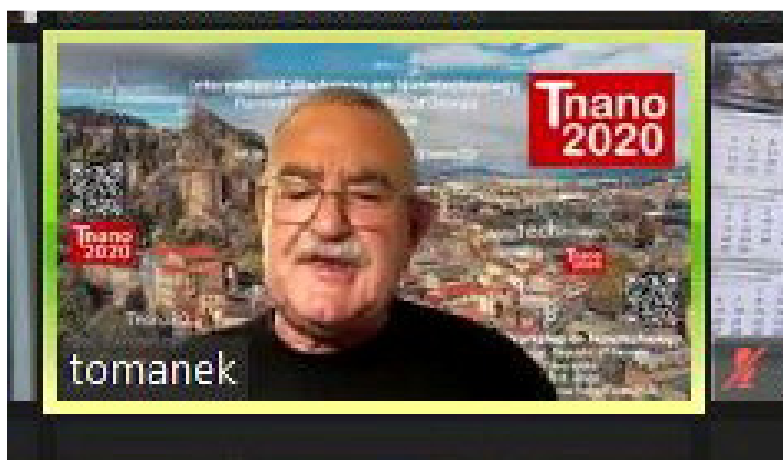


Presentation by Prof. Roman Ya. Kezerashvili (USA).



Presentation by Dr. Tamar Berberashvili (Georgia).

During this session, studies of remarkable quality were presented, giving rise to debate and exchange: “The sonochemical synthesis of PVA/Mg–Al–OH layered double hydroxide nanocomposite film” (K. Ibrahimova, Baku State University, Azerbaijan); “Composite bionanomaterial for creating a strain sensor” (L. Ichkitidze, National Research University of Electronic (MIET), Russia); “Penetration depth of electromagnetic wave in nanoparticles” (L. Illyashenko, Kharkiv National University of Radio Electronics, Ukraine); “Branched ZnO microcrystals. A scanning electron microscopy study” (A. Jishiashvili, Institute of Cybernetics, Georgia); “Silicon–graphene based solar elements” (T. Berberashvili, GTU, Georgia); and “Progress in water desalination: Insight from ab initio studies” (D. Tomanek, Michigan State University, USA).



Presentation by Prof. David Tomanek (USA).

EXCITON AND POLARITON PHASES IN BUCKLED TWO-DIMENSIONAL MATERIALS

Matthew N. Brunetti, Oleg L. Berman, and Roman Ya. Kezerashvili

*New York City College of Technology,
The City University of New York*

*The Graduate School and University Center
The City University of New York,
New York, USA*

The work was supported by US Department of Defense under Grant No. W911NF1810433.

Invited Presentation by Prof. Oleg L. Berman (USA).

By Oleg L. Berman (City University of New York, USA) was discussed the “Exciton and polariton phases in buckled two-dimensional materials”.

Session 3 – Chairs: George Japaridze and David Jishiashvili

On the second day of the Conference the following very noteworthy issues were addressed and debated.

LASER TECHNOLOGIES OF NANOSYSTEMS PREPARATION

Paata J. KERVALISHVILI

Engineering Physics Department, Georgian Technical University, Tbilisi, Georgia,

International Conference “Nanotechnology”, 4 – 7 October 2021, Tbilisi, Georgia. G T U n a n o 2 0 2 1

Invited Presentation of Prof. Paata J. Kervalishvili (Georgia).

In particular, following themes were presented: “General characteristics of nanoparticles formed in iron-based systems and perspectives their biomedical application” (O. Lavrynenko,

Frantsevich Institute for Problems of Material Science, Ukraine); “Silver–silver sulphide hybrid nanowires: Fabrication, structure and physical properties” (M. B. Muradov, Baku State University, Azerbaijan); “Beyond the Dirac cones: Zero effective mass carriers in 2D materials with hyperboloid conduction bands” (I. G. Murusidze, Ilia State University, Georgia); and “Laser technologies of nanosystems preparation” (P. J. Kervalishvili, Georgian Technical University, Georgia).

Afterwards, a remarkable topic was presented by Georgian authors: “Synthesis of nanostructure high entropy alloys in Fe–W–Al–Ti–Ni–C–B system” (M. Chikhradze, Mining Institute, Georgia).

The discussions on the above topic were followed by valued presentations by colleagues from Hungary and the USA: “Plasma-assisted preparation of nano-ZrC@C composites from Zr-loaded sulphonated styrenedivinylbenzene co-polymers” (A. Martiz, Budapest University of Technology and Economics, Hungary) and “Carbon nanotubes and graphene hybrid materials systems for multifunctional applications in energy and environment” (F. D. S. Marquis, San Diego State University, USA).

Session 4 – Chairs: Levan Chkhartishvili and Mikheil Chikhradze

A very impressive and attractive Invited Presentation from Japan was entitled: “Morphologically designed novel nanocarbon materials derived from highly stable SWCNT inks” (K. Kaneko, Shinshu University, Japan).

6TH INTERNATIONAL CONFERENCE "NANOTECHNOLOGY" – GTUnano 2021
DEDICATED TO THE MEMORY OF PROF. ALEX GERASIMOV — OCTOBER 4-7, 2021, TBILISI, GEORGIA

DEVELOPMENT OF COMPOSITIONS OF GEOPOLYMER BINDERS BASED ON ROCKS OF GEORGIA
E. SHAPAKIDZE¹, M. AVALLIANI², M. NADIRASHVILI¹, V. MAISURADZE¹, I. GEJADZE¹, T. PETRIASHVILI¹
¹ Alexander Tvalchrelidze Caucasian Institute of Mineral Resources, Ivane Javakishvili Tbilisi State University, Tbilisi, Georgia
² Raphael Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry, Ivane Javakishvili Tbilisi State University, Tbilisi, Georgia

Global growth in OPC production is inevitably accompanied by an increase in the negative anthropogenic impact on the planet's ecology and irrational consumption of energy carriers. One of the ways to solve these problems is the use of geopolymers – alkali-activated aluminosilicate binders based on local non-deficient rocks and granular slags of the metallurgical industry.

The purpose of this work is to study the clay rocks of Georgia for the synthesis of geopolymer binders. For the study were used clay rocks widespread in Georgia: shale, argillite and fusible clay [1-5].

Table 1 shows the chemical compositions of the studied materials.

Table 1. The chemical composition of clay rocks, wt. %

No.	LOI	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	Mn ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₂	Na ₂ O	K ₂ O
1	4.50	59.95	0.89	17.30	3.45	3.65	0.59	1.53	2.43	0.30	2.20	2.20
2	7.01	47.19	-	15.90	13.36	-	0.10	6.30	4.10	1.39	2.86	1.30
3	10.60	52.84	-	15.07	6.47	-	-	7.06	2.49	1.36	1.19	2.17

Below are photomicrographs of the studied clay rocks.

Fig. 5. The kinetics of CaO absorption by heat-treated clay rocks from a saturated solution:
a) shale, b) argillite, c) clay

Heat treatment (modification) of clay materials was carried out in a muffle furnace at a heating rate of 250-300 °C per hour and at an exposure time of 1 hour at a maximum temperature of 700 °C. The samples were cooled naturally at room temperature.

For the preparation of geopolymer compositions, granulated blast furnace slag and modified clay rocks were used.

Table 2. Compositions of geopolymer binders and the results of physical and mechanical testing

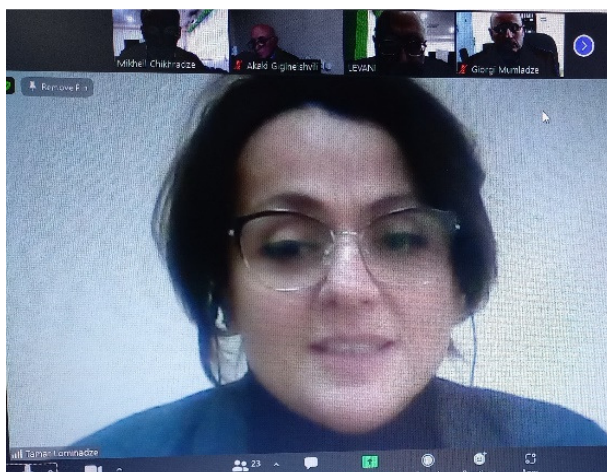
No.	Components (%)	Alkaline component, (dry matter above 100%), %	Compressive strength after 28 days of curing depending on curing conditions, kg/cm ²			Compressive strength after heat treatment, kg/cm ²
			Air	Water	Air-wet	
1
2
3

Presentation by Elena Shapakhidze, Marina Avaliani, et al. (Georgia).

Several poster presentations from numerous countries were demonstrated by authors: E. Shapakhidze, N. Barbakadze, D. O. Derecha, I. V. Gerasimchuk, A. Ghazaryan, A. Glinskaya, L. P. Ichkitidze, L. Illyashenko, Z. U. Jabua, M. M. Muradov, E. Khutsishvili, A. Klyndyuk, I. Kvartskhava, V. Leonov, N. Matvieva, O. O. Balayeva, N. Poyedinok, O. Ryazanova, H. Sauchuk, T. Shitchkova, E. Yukhno and Sh. Makatsaria.

Discussions around the presentations and closing remarks were conducted with professionalism and success by the Session Chair, Prof. Levan Chkhartishvili. He noted: “Conference was a forum of nanoscientists for broad interdisciplinary discussions and, therefore, not only intensified the actual collaboration, but also facilitated the future developments of international cooperation in nanotechnology research.”

Session Chair, Dr. Mikheil Chikhradze was, as always, very friendly and positive and he cordially thanked all participants.



Prof. Tamar Lominadze's closing speech.

The closing speech was given by Prof. Tamar Lominadze, Dean of the Faculty of Informatics and Control Systems of the GTU, who thanked all participants and contributors of the GTU nano 2021 Conference.



View of author's garden.

All contributors of the 6th International Conference “Nanotechnology” agree that despite the situation with Covid–19 and several related difficulties, this virtual Zoom-meeting was a high-level scientific forum, which served for a broad scientific exchange between researchers and/or experts in the field of nanoscience.

The conference will hopefully lead to establish and develop a fruitful cooperation between different research institutions, as well as among scientists and technologists. In the situation of almost global isolation and/or distancing (in the direct or indirect sense of the word) it is essentially needed to conduct virtual discussions, meetings in order to exchange ideas and to communicate different scientific achievements.

Acknowledgements

We would like to warmly thank the organizers and chairs of the 6th International Conference “Nanotechnology” (GTU nano 2021): Levan Chkhartishvili, Mikheil Chikhradze, Paata Kervalishvili, Ivane Murusidze, George Japaridze, David Jishiashvili and all the participants/contributors to virtual meeting.

The conference is over, but the space for further discussion is open ...

Marina Avaliani

PhD, Research Group Leader
Rafael Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry
Ivane Javakhishvili Tbilisi State University
Tbilisi, Georgia
avaliani21@hotmail.com

November 29, 2021

**2021 წლის ზოგიერთი ნანოფორუმი:
მნმ, მნმსკ, ამმ, სტუ ნანო და მმტ**

მიუხედავად კოვიდ-19-ის პანდემიასთან დაკავშირებული შეზღუდვებისა, 2021 წელს მრავალი ნანოფორუმი გაიმართა მსოფლიოს სხვადასხვა წერტილში როგორც ოფლაინ, ისე – ჰიბრიდულ თუ ონლაინ რეჟიმებში. წინამდებარე ქრონიკაში ჩვენ მხოლოდ რამდენიმე მათგანზე ვისაუბრებთ. ეს არის ის ნანოტექნოლოგიური კონფერენციები, რომლებშიც ამ მიმართულებით მომუშავე ქართველი მეცნიერები შედარებით აქტიურად მონაწილეობდნენ.

* * *

საერთაშორისო კონფერენციებს მოწინავე ნანომასალებზე (მნმ) ყოველწლიურად ატარებს ავეიროს უნივერსიტეტი პორტუგალიაში, ქალაქ ავეიროში. 2021 წლის 22 – 24 ივლისს გაიმართა ამ სერიის რიგით მე-17 ღონისძიება: 17th International Conference on Advanced Nanomaterials, 2021 July 22 – 24, Aveiro, Portugal (ANM 2021).



22-24 July 2021
University of Aveiro, Aveiro- Portugal

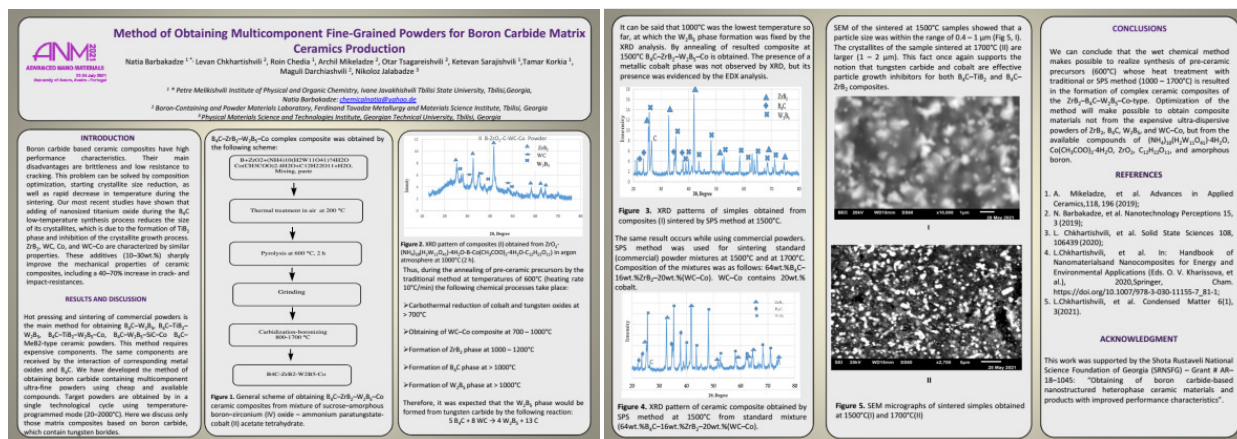
ეს მასშტაბური სამეცნიერო ფორუმი, საკუთრივ მნმ 2021-ის გარდა, რამდენიმე სხვა რეგულარულ ნანოკონფერენციასაც მოიცავდა:

- მე-17 საერთაშორისო კონფერენცია მოწინავე ნანომასალებზე;
- მე-10 საერთაშორისო კონფერენცია მოწინავე გრაფენულ მასალებზე;
- მე-9 საერთაშორისო კონფერენცია წყალბადის ენერგიაზე;
- მე-7 საერთაშორისო კონფერენცია მოწინავე ენერგეტიკულ მასალებზე;
- მე-6 საერთაშორისო კონფერენცია მოწინავე მაგნიტურ და სპინტრონიკულ მასალებზე;
- მე-4 საერთაშორისო კონფერენცია მოწინავე პოლიმერულ მასალებსა და ნანოკომპოზიტებზე;
- მე-5 საერთაშორისო კონფერენცია მასალებზე მზის ენერგიისათვის; და
- მე-3 საერთაშორისო კონფერენცია სინათლის გამომასხივებელ ორგანულ დიოდებზე.



ქართველ მეცნიერთა ჯგუფმა თსუ-ის პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტიდან, საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტიდან და ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტიდან მნმ 2021-ზე წარადგინა ზეპირი ონლაინ მოხსენება:

- N. Barbakadze, L. Chkhartishvili, R. Chedia, A. Mikeladze, O. Tsagareishvili, K. Sarajishvili, T. Korkia, M. Darchiashvili, N. Jalabadze. Method of obtaining multi-component fine-grained powders for boron carbide matrix ceramics production.

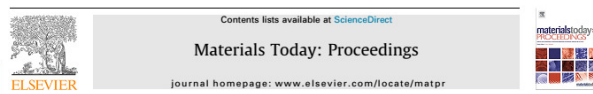


კონფერენციის მონაწილეთა გეოგრაფია ძალიან ფართო იყო. საკმარისია ითქვას, რომ მარტო იმ ვირტუალურ პოსტერულ სესიაზე, რომელზეც გამოვიდა მოხსენებით დოქტორი ნათია ბარბაკაძე, გარდა ქართველი მკვლევრებისა, საკუთარი მოხსენებებით აგრეთვე წარსდგნენ კოლეგები ბრაზილიიდან, ბულგარეთიდან, ესპანეთიდან, იაპონიიდან, ინდოეთიდან, კოლუმბიიდან, კორეის რესპუბლიკიდან, მექსიკიდან, პორტუგალიიდან, საუდის არაბეთიდან და უკრაინიდან.

22 July 2021 Virtual poster presentations (ANM)

GMT+1 Lisbon time 8.00-9.00

Conference Chairs: Elby Titus (University of Aveiro, Portugal), João Campos Gil (University of Coimbra Portugal), João Pedro Araújo (University of Porto, Portugal), João Ventura (University of Porto, Portugal), Carmen M. Rangel (LNEG, Portugal), Lijian Meng, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Portugal Program Chairs: Elby Titus (University of Aveiro), Devaraj Ramasamy (Instituto Politécnico de Viana do Castelo, Portugal), Pukazh Selvan (University of Aveiro, Portugal), Estelina Lora Silva (University of Porto, Portugal), Nivas Babu, Curie Academy, Kerala, India, Olena Okhay, University of Aveiro, Portugal, Olga Karavai (University of Aveiro, Portugal)	
ANM1	(405) Cheonho Park, Hanyang University, Republic of Korea Development of electrochemical impedance cyclic voltammetry (EICV) for measurement of neurotransmitters in vivo
ANM2	(80) Jothibasu Ramasamy, Saudi Aramco, Saudi Arabia Nanocellulose- A Multi-functional Additive for Drilling Fluid Applications
ANM3	(267) Oksana M. Morozova, Ukrainian State University of Railway Transport, Ukraine The Composite Material Based on Synthesized Zirconium Oxide Nanopowder for Structural Appliance
ANM4	(111) Pedro Carneiro, Universidade do Vale do Paraíba, Brazil The efficiency of silver nanoparticles as a broad-spectrum antibacterial drug
ANM5	(151) Maria António, University of Aveiro, Portugal Detection of C-reactive protein in biofluids using metal ion chelating magnetic nanoparticles
ANM6	(179) M. C. Santos, Universitat Politècnica de València, Spain Lattice Thermal Conductivity of Bilayer Graphene Systems with Applied External Bias
ANM7	(181) Natia Barbakadze, Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, Georgia Method of Obtaining Multicomponent Fine-Grained Powders for Boron Carbide Matrix Ceramics Production
ANM8	(188) Julia Genova, Bulgarian Academy of Sciences, Bulgaria



Method of obtaining multicomponent fine-grained powders for boron carbide matrix ceramics production

Natia Barbakadze^a, Levant Chkhartishvili^{b,c}, Archil Mikeladze^b, Otar Tsagareishvili^b, Keteven Sarajishvili^a, Tamar Korkia^a, Maguli Darchiashvili^b, Lamara Rurua^a, Nikoloz Jalabadze^a, Roin Chedia^a

^a Ivane Javakhishvili Institute of Physical and Organic Chemistry, 31a A. Pushkinskaya Str., Tbilisi 0186, Georgia
^b Tavadze Metallurgy and Materials Science Institute, 8b E. Mindeli Str., Tbilisi 0186, Georgia
^c Georgian Technical University, 77 M. Kostava Ave., Tbilisi 0108, Georgia

ARTICLE INFO

Article history:
 Received 6 June 2021
 Received in revised form 2 July 2021
 Accepted 2 August 2021
 Available online xxxxx

Keywords:
 Chemical synthesis
 Ultra-fine powder
 Boron carbide
 Matrix ceramic
 Boride
 Cobalt

ABSTRACT

The paper presents a low-temperature method for the synthesis of tungsten boride containing ultra-fine powders of boron carbide matrix ceramics constituting an important class of superhard materials with diversity of industrial applications. Wet chemical method was used to prepare precursor. The technique provides annealing of a viscous paste of the mixture of ammonium paratungstate–tin(IV) oxide–cobalt acetate tetrahydrate–sucrose–amorphous boron at 200 °C in air and then at 600 °C in argon atmosphere for 2 h with the further grinding and additional annealing of the obtained powders at 800–1500 °C. Hot pressing of the complex ceramic powders at 1000–1700 °C was realized by using the SP5 method. It was established that at 600 °C there were formed W₂B₅, Co₃B₄, Co₂O₃ and amorphous carbon. The XRD data confirmed low temperature (800–1000 °C) formation of WC-Co, ZrB₂, B₄C, and W₂B₅. Tungsten carbide was completely converted into tungsten boride. Structural-morphological characteristics of the obtained samples were studied by using the SEM.

© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.
 Selection and peer-review under responsibility of the scientific committee of the 17th International Conference on Advanced Nano Materials

1. Introduction

Boron carbide has unique physical-chemical properties, so it is widely used in many fields. At the same time, it has low strength, low fracture toughness, and it becomes difficult to prepare boron carbide products because the presence of strong covalent bonds, which make impossible its sintering at low temperatures. The elimination of these disadvantages became possible due to the development of new technologies for the production of various types of boron carbide based matrix ceramic and metacermic composites and the development of ware production from them. Currently known methods of obtaining wide range of composites and corresponding literary sources are presented elsewhere [1–12]; in particular, in our previous works.

Different borides such as TiB₂, ZrB₂, HfB₂, W₂B₅, TaB₂, some of carbides, nitrides, oxides, metals, etc. are often used to increase the sinterability of boron carbide and its exploitation properties to improve in this way the performance of its products. A special

role is given to carbon because the pressureless sintering of B₄C removes a layer of boron oxide from the powder particle surface: 2B₂O₃ + 7C → B₄C + 6CO.

Here we discuss only those matrix composites based on boron carbide, which contain tungsten boride. Methods for obtaining composite ceramics B₄C-W₂B₅, B₄C-TiB₂-W₂B₅, B₄C-TiB₂-W₂B₅-Co, B₄C-W₂B₅-SiC-Co, and others are quite well known. It should be noted that according to the literature on methods for obtaining such composites, they are mainly obtained by hot pressing and sintering of composites. For example, B₄C-W₂B₅ was synthesized by pressureless sintering of B₄C-WC powders. Initial powder samples contained 10–50 wt% WC. Mixtures were pressed at 100 MPa and sintered at 2200–2250 °C in vacuum furnace with graphite heater in ultra-pure helium atmosphere [13].

It is known, that W₂B₅ has high electrical conductivity and can be used as a dopant to improve the thermoelectric property of B₄C

ქართველ მეცნიერთა ზემოთ აღნიშნული ჯგუფის სტატიამ წარმატებით გაიარა ფერ-რეცენზირების პროცედურა და გამოქვეყნდა Mater. Today Proc.-ში:

- N. Barbakadze, L. Chkhartishvili, A. Mikeladze, O. Tsagareishvili, K. Sarajishvili, T. Korkia, M. Darchiashvili, L. Rurua, N. Jalabadze, R. Chedia. Method of obtaining multicomponent fine-grained powders for boron carbide matrix ceramics production. Mater. Today Proc., 2022, 51, 5, 1863–1871.

ეს გამოკვლევა ბორის კარბიდის მატრიცის კერამიკების წარმოებისათვის საჭირო მრავალკომპონენტური წვრილმარცვლოვანი ფხვნილების მიღების თაობაზე ფინანსურად მხარდაჭერილი იყო შოთა რუსთაველის საქართველოს ეროვნული სამეცნიერო ფონდის გრანტით # AR-18-1045: „ბორის კარბიდის ფუძეზე ნანოსტრუქტურული ჰეტეროფაზური კერამიკული მასალებისა და გაუმჯობესებული საექსპლუატაციო მახასიათებლების მქონე ნაკეთობების მიღება“ (2018 – 2021).

* * *

მოწინავე და ნანომასალების მე-8 საერთაშორისო კონფერენცია და გამოფენა, 2021 წლის 9 – 11 აგვისტო, ოტავა, კანადა (მნმსკ 2021) – 8th International Conference and Exhibition on Advanced and Nanomaterials, 2021 August 9 – 11, Ottawa, Canada (ICANM 2021), კოვიდ-19-ის პანდემიის გამო, ვირტუალური შეხვედრის ფორმატში გაიმართა.

ღონისძიების სპონსორები იყვნენ: მეტალურგიული და წვრილმარცვლოვანი ტექნოლოგიების ტრანსფერის საერთაშორისო საკონსულტაციო ფირმა Fi Mat Con, მასალათმცოდნეობითი წარმოების კომპანია American Elements®, საერთაშორისო აკადემიური გამოცემლობის MDPI ჟურნალი Crystals და ენერგიის, მინერალებისა და მასალების საერთაშორისო აკადემია IAEMM.



CONFERENCE ORGANIZING & SCIENTIFIC COMMITTEE (National & International)

Felix Jaetae Seo, Hampton University, USA

Sanju Gupta, Western Kentucky University, USA



Rabin Bissessur, University of Prince Edward Island, Canada

Levan Chkhartishvili, Georgian Technical University, Georgia



Mohamed Bassyouni, Port Said University, Egypt

Hossein Aminian, FiMatCon, Canada

Toyohisa Fujita, Guangxi University, China

Fathi Habashi, Laval University, Canada

Rahul M. Mane, Shivaji University, India

M. M. Hasan Farooqi, Jamia Millia Islamia University, India



Osayemwenre O. Gilbert, Fort Hare Institute of Technology, South Africa

მნმსკ 2021 ჩაატარა კონფერენციის (ეროვნულმა და საერთაშორისო) საორგანიზაციო და სამეცნიერო კომიტეტმა საერთაშორისო საკონსულტაციო ფირმის Fi Mat Con პრეზიდენტის, დოქტორ ჰოისსეინ ამინიანის (კანადა) ხელმძღვანელობით.

საქართველოდან ამ კომიტეტის წევრი იყო საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის საინჟინრო ფიზიკის დეპარტამენტის პროფესორი ლევან ჩხარტიშვილი.

საკუთარი მოწვეული, ზეპირი და პოსტერული მოხსენებები წარმოადგინეს მოწინავე და ნანომასალების მკვლევრებმა მსოფლიოს 13 ქვეყნიდან: ალჟირი, აშშ, გაერთიანებული სამეფო, თურქეთი, ირანი, კანადა, მექსიკა, ნიგერია, სამხრეთ აფრიკა, საფრანგეთი, საქართველო, უზბეკეთი და ჩინეთი.



პროფ. ლევან ჩხარტიშვილის (საქართველო) მოწვეული მოხსენება შეეხებოდა მოწინავე მექანიკური თვისებების მქონე ნანოკომპოზიტებს ბორის კარბიდის ფუძეზე.

ICANM2021
Virtual conference

PROCEEDINGS OF ICANM2021: 8th INTERNATIONAL CONFERENCE & EXHIBITION
ON ADVANCED AND NANOMATERIALS
AUGUST 9-11, 2021, Virtual Meeting

A publication of the
International Academy of Energy, Minerals & Materials
PO Box 62047, Convent Glen
Ottawa, Ontario, K1C7H8
<http://iaemm.com>

ISBN: 978-1-77835-030-6
Printed in Canada
Copyright © 2021



All rights reserved
This publication may not be reproduced in whole or in part,
Stored in retrieval system or transmitted in any form or by any means
Without the permission from the publisher

ICANM2021 PROCEEDINGS (August 9-11, 2021, Virtual Event)

BORON CARBIDE BASED NANOCOMPOSITES WITH ADVANCED MECHANICAL PROPERTIES

L. Chkhartishvili^{1,2*}, A. Mikeladze², R. Chedia³, O. Tsagareishvili², N. Jalabadze¹, N. Barbakadze¹,
V. Kvatchadze², M. Darchiashvili², K. Sarajishvili¹, L. Rurua¹, T. Korkia¹, R. Tsiskarishvili²

¹Department of Engineering Physics
Georgian Technical University

77 M. Kostava Ave., 0160, Tbilisi, Georgia

(*Corresponding author: levanchkhartishvili@gtu.ge)

²Boron and Powder Composite Materials Laboratory

F. Tavadze Metallurgy and Materials Science Institute

88 E. Mindeli Str., 0186, Tbilisi, Georgia

³P. Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

1 Javakishvili Tbilisi State University

⁴I. A. Politkovskaya Str., 0186, Tbilisi, Georgia

⁵E. Andronikashvili Institute of Physics

1 Javakishvili Tbilisi State University

⁶M. Tamarashvili Str., 0186, Tbilisi, Georgia

ABSTRACT

For unique complex of physical-mechanical properties, boron carbide B₄C is known as a hard material with diversity of industrial applications. Further widening of its field of uses is hampered by relatively low impact strength, brittleness, unsuitability against thermal shock, etc. characteristic of boron carbide. These disadvantages can be overcome by introducing some of ceramic or / and metallic nanoadditives into a nanostructured boron carbide matrix. Here is given a short review of recently proposed by the authors technologies of synthesizing boron carbide based nanocomposite materials with improved mechanical properties.

KEYWORDS: Milling, Chemical Synthesis, Hot Pressing, Reactive SPS, Boron Carbide, Nanocomposite, Mechanical Properties

1 INTRODUCTION

Boron carbide with approximate chemical formula B₄C possessing an unique combination of mechanical properties such as high elastic modulus, ballistic resistance, and strength-to-density ratio, as well as heightened wear resistance in extreme conditions, serves for a hard material with diversity of industrial applications. However, products and goods made from boron carbide cannot be used in some of important fields of engineering requiring structural materials, in which high strength and wear-resistance coexist with good impact strength, thermal conductivity, and dimensional steadiness. The reason is related to relative low brittleness and resistance to crack formation characteristic of boron carbide.

As boron carbide fragility is relatively high it cannot stand both mechanical and thermal impacts. But, fracture toughness is a basic parameter for structural materials working in extreme conditions (as bearings, ballistic armor plates, planetary mill media, parts of nuclear engines, etc.). This is a reason why the research of boron carbide based materials mostly is directed to the improvement their fracture toughness. Generally, precipitation strengthening is used to increase their crack resistance. In particular, to overcome above disadvantage of pure boron carbide it has been proposed a number composite materials comprised high-modulus boron carbide matrix with relatively low-modulus binder phases. They are expected to have heightened impact strength and thermal conductivity in parallel with mainly retained unique physical-chemical and mechanical properties characteristic of boron carbide, if all the components

1

ამ მოხსენების გაფართოებული ტექსტი სტატიის სახით გამოქვეყნდა მნმსკ 2021-ის მასალებში, რომელიც გამოსცა ენერგიის, მინერალებისა და მასალების საერთაშორისო აკადემიამ:

- L. Chkhartishvili, A. Mikeladze, R. Chedia, O. Tsagareishvili, N. Jalabadze, N. Barbakadze, V. Kvatchadze, M. Darchiashvili, K. Sarajishvili, L. Rurua, T. Korkia, R. Tsiskarishvili. Boron carbide based nanocomposites with advanced mechanical properties. In: Proc. 8th Int. Conf. Exh. Adv. Nano Mater., 2021, Ottawa, IAEMM, 1-16.

ეს გამოკვლევა ფინანსურად მხარდაჭერილი იყო შოთა რუსთაველის საქართველოს ეროვნული სამეცნიერო ფონდის გრანტით # AR-18-1045: „ბორის კარბიდის ფუძეზე ნანოსტრუქტურული ჰეტეროგრაფიული კერამიკული მასალებისა და გაუმჯობესებული საექსპლუატაციო მახასიათებლების მქონე ნაკეთობების მიღება“ (2018 – 2021).

2021 წლის მნმსკ-ის პროგრამაში ჩართული იყო აგრეთვე ერთი პოსტერული მოხსენება ქართველი (სტუ-ის ვლადიმერ ჭავჭავაძის კიბერნეტიკის ინსტიტუტი) მკვლევრების თანაავტორობით:

- T. Laperashvili, O. Kvitsiani, D. Lapherashvili. InP nanostructured layer on GaP surface.

* * *

მე-4 საერთაშორისო კონფერენცია „არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოდები“, 2021 წლის 20 – 21 სექტემბერი, თბილისი, საქართველო (ამ 2021) – 4th International Conference “Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science”, 2021 September 20 – 21, Tbilisi, Georgia (IMS 2021) მიემდგვნა ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტის (მმი) დაარსებიდან 75-ე წლისთავს. ამ კონფერენციის საორგანიზაციო კომიტეტის თავმჯდომარე გახლდათ დოქტორი არჩილ გაჩეჩილაძე.



SEPTEMBER 20-21, 2021
TBILISI, GEORGIA



ინსტიტუტის აწ განსვენებული დირექტორის, აკადემიკოს გიორგი თავაძის ხელმძღვანელობითა და რედაქციით, არსებული საარქივო მასალების მიხედვით, შედგა და შემდეგ კონფერენციისათვის გამოიცა კრებული: „ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი – 75“.



ზურაბ რუსიშვილი (მარჯვნივ) და
თეიმურაზ ნამიჩიშვილი (მარცხნივ).



გახსნის სხდომაზე დარბაზში.

ამ 2021 ჰიბრიდულ რეჟიმში ჩატარდა. მასში მონაწილეობდნენ არაორგანული მასალათმცოდნეობის წამყვანი ცენტრების მკვლევრები ავსტრალიიდან, აშშ-დან, გერმანიიდან, ისრაელიდან, რუსეთიდან, საქართველოდან, უკრაინიდან და ყაზახეთიდან. კონფერენცია გახსნეს მმი-ის დირექტორმა ზურაბ რუსიშვილმა და სამეცნიერო საბჭოს თავმჯდომარემ თეიმურაზ ნამიჩიშვილმა.

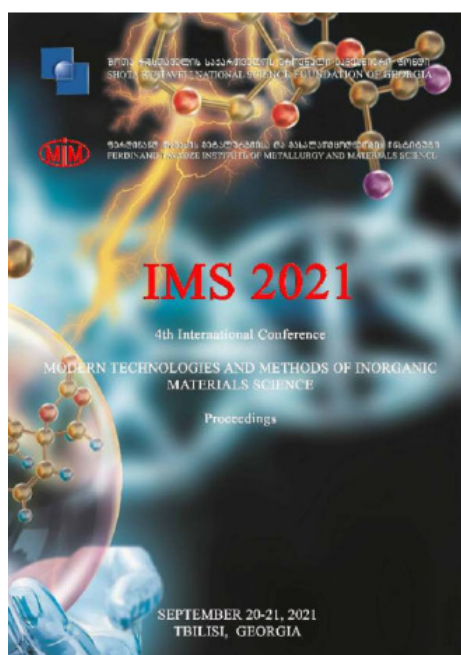


მარცხნიდან მარჯვნივ: გიორგი კვესიტაძე, ნიკოლოზ ჩიხრაძე, ამირან ბიბილაშვილი და რამაზ ხუროძე.

ამ 2021-ის მონაწილეებს მიესალმნენ და წარმატებული მუშაობა უსურვეს საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის პრეზიდენტმა გიორგი კვესიტაძემ, გრიგოლ წულუკიძის სამთო ინსტიტუტის დირექტორმა ნიკოლოზ ჩიხრაძემ, მიკრო-და ნანოელექტრონიკის ინსტიტუტის დირექტორმა ამირან ბიბილაშვილმა, საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის ვიცე-პრეზიდენტმა რამაზ ხუროძემ და სხვებმა.

კონფერენციაზე წარმოდგენილი მოხსენებების სრული ტექსტები სტატიათა კრებულის სახით გამოიცა:

- 4th International Conference “Modern Technologies and Methods of Inorganic Materials Science”. Proceedings, 2021, Tbilisi, Domba, 212 pp.



2021 წლის 20 – 21 სექტემბერს თბილისში ჩატარებულმა მე-4 საერთაშორისო კონფერენციამ „არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოდები“ მიიღო შემდეგი შინაარსის რეზოლუცია:

„მე-4 საერთაშორისო კონფერენციის „არაორგანული მასალათმცოდნეობის თანამედროვე ტექნოლოგიები და მეთოდები“ თბილისში ჩატარება დაიგეგმა, ამავე სახელწოდების წინა კონფერენციაზე 2018 წლის ოქტომბერში მიღებული გადაწყვეტილების თანახმად.

ამ გადაწყვეტილების შესაბამისად, ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტმა წარადგინა განაცხადი შოთა რუსთაველის საქართველოს ეროვნული სამეცნიერო ფონდის მიერ გამოცხადებულ კონკურსში მონაწილეობის მისაღებად და კონფერენციის ჩატარება დაფინანსებულ იქნა 2020 წლისათვის.

კოვიდ-19-ით გამოწვეული შეზღუდვების გამო, მისი ჩატარების თარიღი ორჯერ შეიცვალა და ბოლოს 2021 წლის სექტემბერში ჩატარდა ჰიბრიდულ რეჟიმში.

მიუხედავად ასეთი ფორსმაჟორული ვითარებისა, კონფერენციისადმი საერთაშორისო დაინტერესება არ შემცირებულა. ამაზე მეტყველებს ის ფაქტი, რომ პირველი შეტყობინების შემდეგ კონფერენციაში მონაწილეობის სურვილი გამოთქვეს 8 ქვეყნის (ავსტრალია, აშშ, გერმანია, ისრაელი, რუსეთი, საქართველო, უკრაინა და ყაზახეთი) ცნობილი კვლევითი ცენტრების მეცნიერებმა. კონფერენციაზე წარმოდგენილ იქნა 60 ნაშრომი. პლენარულ სხდომებზე მოხსენებულ იქნა 28 ნაშრომი.

ამ-ის მე-4 კონფერენციაზე გამოიკვეთა შემდეგი აქტუალური მიმართულებები:

- სალი, ცეცხლგამძლე, ნახევარგამტარული, კოროზიამდეგი და სხვა სპეციალური თვისებების მქონე ახალი მასალების მიღების ტექნოლოგიები, უპირატესად თვითგავრცელებადი მაღალტემპერატურული სინთეზის გამოყენებით;
- მასალების სტრუქტურული, ფიზიკურ-ქიმიური და მექანიკური თვისებების კვლევის მეთოდები;
- ტექნოლოგიური პროცესების – დნობის, ელექტროგლინვის, ქიმიური სინთეზის მოდელირება;
- ზეგამტარული მასალების მიღების მეთოდები და ფიზიკური თვისებების კვლევა.

კონფერენციის მონაწილეები მაღლობას უხდიან მასპინძელი ორგანიზაციის – ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტის ხელმძღვანელობას კონფერენციის წარმატებულად ჩატარებისათვის.

კონფერენციის მონაწილეები თანხმდებიან, რომ რიგით მე-5 კონფერენცია ამ სფეროში ერთობლივი ძალისხმევით ჩატარდეს 2024 წელს.“

* * *

ნანომეცნიერებისა და ნანოტექნოლოგიის სხვადასხვა მიმართულებით მომუშავე ქართველი მკვლევრებისათვის 2021 წლის უმიშვნელოვანეს ნანოფორუმს უდავოდ წარმოადგენდა საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ნანოკონფერენციების ინიციატორის – პროფესორ ალექსი გერასიმოვისადმი მიძღვნილი მე-6 საერთაშორისო კონფერენცია „ნანოტექნოლოგია“, 2021 წლის 4 – 7 ოქტომბერი, თბილისი, საქართველო (სტუ ნანო 2021).

ამ უაღრესად საყურადღებო ღონისძიებაზე აქ აღარ შევჩერდებით, რადგანაც მისი დეტალური ქრონიკა ცალკე ქვეყნდება ჟურნალის Nano Studies წინამდებარე გამოშვებაში:

- M. Avaliani. GTU nano 2021: Short chronicle and photo and screenshot gallery. 6th International Conference “Nanotechnology” in memory of Professor Alex Gerasimov – initiator of GTU’s nanoconferences. Nano Studies, 2021–2022, 21/22, 309–322.

* * *

მასალათმცოდნეობის მე-7 საერთაშორისო კონფერენცია High Mat Tech (მასალათა მაღალი ტექნოლოგიები), 2021 წლის 5 – 7 ოქტომბერი, კიევი, უკრაინა (მმა 2021) – 7th International Materials Science Conference High Mat Tech, 2021 October 5 – 7, Kyiv, Ukraine (HMT 2021) ჰიბრიდულ რეჟიმში ჩატარდა.

მმა 2021 კონფერენციის გენერალური სპონსორი იყო NETZSCH Group, მთავარი სპონსორი – Nabertherm Ltd, ხოლო რეგულარული სპონსორები – Matvern Panalytical Ltd და QATM®.

Sponsors

General Sponsors



Main sponsors



Regular sponsors



Scientific Committee

Chair:

Andrey Ragulya, Prof.
Frantsevich Ukrainian Materials Research Society, Ukraine

Vice Chairmen:

Yury Solonin, Prof.
Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, Ukraine

Petro Loboda, Prof.
National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Ukraine

Scientific Secretary:

Maryna Storozhenko, Dr. Sci.
Frantsevich Ukrainian Materials Research Society, Ukraine

Gennadiy Bagliuk (Ukraine), Yuriy Bogomol (Ukraine), Andriy Buketov (Ukraine), Levan Chkhartishvili (Georgia), Sergiy Firstov (Ukraine), Yuri Gogotsi (USA), Richard Haber (USA), Mathias Herrmann (Germany), Tetyana Konstantinova (Ukraine), Yevstakhiy Kryzhanivkyi (Ukraine), Viktor Mironov (Latvia), Lech Pawlowski (France), Tetyana Prikhna (Ukraine), Viktor Rud (Ukraine), Anatoliy Sanin (Ukraine), Volodymyr Turkevych (Ukraine), Ihor Zavaliiy (Ukraine), Roman Yavetskiy (Ukraine), Maksim Antonov (Estonia), Virupaxi Auradi (India), Oleksandr Vasiliev (Ukraine), Petro Smertenko (Ukraine)

სამეცნიერო კომიტეტში, რომელსაც პროფესორი ანდრეი რაგულია (ფრანცევიჩის უკრაინის მასალათა კვლევის საზოგადოება, უკრაინა) ხელმძღვანელობდა, სულ 23 წევრი იყო, მათ შორის, პროფესორი ლევან ჩხარტიშვილი (საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი, საქართველო).

მონაწილეები 17 ქვეყანას წარმოადგენდნენ (ავსტრია, აშშ, ბულგარეთი, ბელარუსი, ესტონეთი, იაპონია, იორდანია, ლატვია, ლიეტუვა, პოლონეთი, რუსეთი, საფრანგეთი, საქართველო, სერბეთი, უკრაინა, შვეიცარია და ჩეხეთის რესპუბლიკა). მათი მოხსენებები, შემდეგი შემადგენელი სიმპოზიუმების მიხედვით, განაწილდა:

- მოწინავე კომპოზიტური მასალები;
- ლითონები და შენადნობები;
- კერამიკები;
- დაბალგანზომილებიანი და ნანომასალები; და
- ზედაპირის ინჟინერია და დამცავი დანაფარები.

კონფერენციის პროგრამაში და, შესაბამისად, წარმოდგენილ მოხსენებათა აბსტრაქტების კრებულში ჩართული იყო ქართველი მეცნიერების ორი ონლაინ პრეზენტაცია:



- L. Chkhartishvili, A. Mikeladze, O. Tsagareishvili, N. Barbakadze, V. Gabunia, T. Korkia, K. Sarajishvili, R. Chedia. New method of synthesis of boron carbide matrix ceramics ultra-dispersive powders (ზეპირი); და
- L. Chkhartishvili, A. Mikeladze, O. Tsagareishvili, N. Barbakadze, K. Sarajishvili, O. Lekashvili, T. Korkia, R. Chedia. Effect of cobalt additive on boron carbide matrix ceramics phase (B_4C , ZrB_2 , W_2B_5) formation process (პოსტერული).

Solid State Phenomena
ISSN: 1662-9779, Vol. 331, pp 173-184
doi:10.4028/www.scitecresearch.com/SSP
© 2022 Trans Tech Publications Ltd, Switzerland

Submitted: 2021-10-30
Revised: 2021-11-28
Accepted: 2021-11-30
Online: 2022-04-29

New Low-Temperature Method of Synthesis of Boron Carbide Matrix Ceramics Ultra-Dispersive Powders and their Spark Plasma Sintering

Levan Chkhartishvili^{1,2,a*}, Archil Mikeladze^{1,b}, Nikoloz Jalabadze^{2,c},
Lili Nadaraia^{2,d}, Tamar Korkia^{3,e} and Roin Chedia^{3,f}

¹F. Tavazde Metallurgy and Materials Science Institute, 8b E. Mindeli Str., Tbilisi, 0186, Georgia

²Georgian Technical University, 77 M. Kostava Ave., Tbilisi, 0160, Georgia

³P. Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry, I. Javakishvili Tbilisi State University, 31a A. Politkovskaya Str., Tbilisi, 0186, Georgia

*levanchkhartishvili@gtu.ge, *mikeladze.archil@gmail.com, *jalabadze@gtu.ge, *nadaraia@gtu.ge, *tamrikorkia@yahoo.com, *chedia@gtu.ge

*Corresponding Author

Keywords: synthesis from liquid charge, spark-plasma-sintering, matrix ceramic, boron carbide, zirconium diboride, tungsten boride, cobalt.

Abstract. The ultra-dispersive powders of pre-ceramic precursors for boron carbide based composites were obtained by relatively low-temperature (at 200 – 1000 °C) synthesis from liquid charges containing available compounds such as salts and oxides. Boron carbide matrix ceramics were compacted by their reactive spark plasma sintering (SPS) at 1500 – 1700 °C. It is noted that the X-ray diffraction (XRD) peaks corresponding (m)ZrO₂ and WC phases presented in the synthetic pre-ceramic precursors disappear after the SPS is conducted at 1500 °C. It is established that the addition of tungsten and cobalt compounds promotes both the low-temperature synthesis of ceramic components and sintering processes of their powders. Energy dispersive X-ray (EDX) analysis showed that the ceramics contain a small amount of Co (0.8 – 2 wt.%). The density of samples of cobalt-containing ceramics B_4C - ZrB_2 - W_2B_5 -Co is higher compared to that of cobalt-free ceramics B_4C - ZrB_2 - W_2B_5 .

Introduction

The majority of ceramic products are made by high temperature compaction of multi-component ceramic powders or by reactive hot-pressing, which are energy- and time-consuming processes. Unlike these traditional methods, the spark plasma sintering (SPS) allows the ceramic material to be obtained in a short time (5 – 15 min) and, most importantly, avoid sharp increase in the initial grain size. The SPS equipment usually used is described e.g. in reports [1 – 4], including some of our previous works.

One of the most successfully and frequently used ceramic material is boron carbide B_4C , which has a number of unique properties. However, to satisfy growing requirements of modern technologies some of boron carbide performance characteristics – bend strength, hardness, crack resistance, sintering ability, electrical conductivity, etc. – still need improvement and then it remains as a problem. Recent works proved that an effective way to solve this problem is addition to B_4C different metal borides, metals, oxides, carbides, etc. This technique, in particular, was used to obtain the boron carbide-titanium diboride B_4C - TiB_2 type composites by the SPS [5 – 8].

Boron carbide matrix ceramic powders are usually made via mixing commercial powders, followed with their mechanical-chemical activation (during grinding) and subsequent sintering with or without pressure at high temperatures [9 – 12].

At the SPS, there occurs a simultaneous reaction between components, obtaining pre-ceramic precursors necessary for the ceramic compounds formation and also the target ceramic material. By hot-pressing and SPS methods it is possible to obtain boron carbide matrix ceramics of different compositions. In [13], there was presented fabrication of only those ceramic composites which in parallel with boron carbide contain titanium, zirconium and tungsten borides, mainly three- and

Structural and Protective Materials

TRANS TECH PUBLICATIONS

კონფერენციის დასრულების შემდეგ პირველი მათგანის გაფართოებულმა ტექსტმა გაიარა სათანადო ფერ-რეცენზირების პროცედურა და სტატიის სახით გამოქვეყნდა დარგის მაღალრეიტინგულ საერთაშორისო ჟურნალში Solid State Phenomena და, აგრეთვე, იდენტური ფორმით საერთაშორისო აკადემიური გამომცემლობის Trans Tech Publications თემატურ კრებულში Structural and Protective Materials (რედაქტორი: რ. აბდანკ-კოზუბსკი):

- L. Chkhartishvili, A. Mikeladze, N. Jalabadze, L. Nadaraia, T. Korkia, R. Chedia. New low-temperature method of synthesis of boron carbide matrix ceramics ultra-dispersive powders and their spark plasma sintering. Solid State Phenomena, 2022, 331, 173-184.
- L. Chkhartishvili, A. Mikeladze, N. Jalabadze, L. Nadaraia, T. Korkia, R. Chedia. New low-temperature method of synthesis of boron carbide matrix ceramics ultra-dispersive powders and their spark plasma sintering. In: Structural and Protective Materials (Ed. R. Abdank-Kozubski), 2022, Baech, Trans Tech Publ. Ltd, 173-184.

ეს გამოკვლევა ბორის კარბიდის მატრიციანი მრავალკომპონენტური ულტრაწვრილმარცვლოვანი კომპოზიტური ფხვნილების მიღებისა და კომპაქტირების ახალი მეთოდების თაობაზე ფინანსურად მხარდაჭერილი იყო შოთა რუსთაველის საქართველოს ეროვნული სამეცნიერო ფონდის გრანტით # AR-18-1045: „ბორის კარბიდის ფუძეზე ნანოსტრუქტურული ჰეტეროფაზური კერამიკული მასალებისა და გაუმჯობესებული საექსპლუატაციო მახასიათებლების მქონე ნაკეთობების მიღება“ (2018 – 2021).

შეჯამების სახით შეიძლება ითქვას, რომ მასალათმცოდნეობის მე-7 საერთაშორისო კონფერენცია High Mat Tech, 2021 წლის 5 – 7 ოქტომბერი, კიევი, უკრაინა (მმა 2021) მაღალ მეცნიერულ დონეზე ჩატარდა წინ გადადგმულ ნაბიჯს წარმოადგნდა, კერძოდ, ახალი მაღალტექნოლოგიური ნანომასალების შემუშავებისა და გამოკვლევის მიმართულებით.

ლევან ჩხარტიშვილი

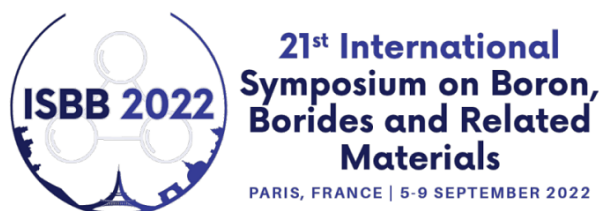
ფიზ.-მათ. მეცნ. დოქტორი, პროფესორი
საინჟინრო ფიზიკის დეპარტამენტი
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
თბილისი, საქართველო
levanchkhartishvili@gtu.ge

2021 წლის 1 ნოემბერი

**IN MEMORIAM: PROF. GIORGI TAVADZE
(1945, JANUARY 1st – 2021, JANUARY 7th)**

This is a publication of the author's presentation at the 21st International Symposium on Boron, Borides and related Materials, 2022 September 5 – 9, Paris, France (ISBB 2022) made to tribute to Prof. Giorgi Tavadze in response to the kind invitation of Dr. Nathalie Vast, the ISBB 2022 Chair. It is much appreciated Dr. Nathalie Vast's letter sent on behalf of the ISBBs' International Scientific Committee to the Ferdinand Tavadze Metallurgy and Materials Science Institute headed by Prof. Giorgi Tavadze:

“Dear Colleagues, the Members of the International Scientific Committee of the International Symposium on Boron, Borides and related Materials (ISBB) have learnt with an immense sadness the decease of Prof. Giorgi Tavadze. Prof. Giorgi Tavadze headed the Institute – Ferdinand Tavadze Metallurgy and Materials Science Institute – which coordinated boron research in the former Soviet Union. Research performed at the Laboratory of Boron, Its Alloys and Compounds has brought and is bringing important contributions to the understanding of the physics and chemistry of boron compounds, and to the development of their applications. Prof. Giorgi Tavadze and his Colleagues have continuously been key-contributors to the ISBB conferences. Moreover, the Tavadze Institute has twice (in 1972 and 1984) been held ISBBs in Tbilisi, Georgia, and some of us have precious memories of these meetings. Prof. Giorgi Tavadze intended to attend the ISBB 2021 in Paris, postponed because of the COVID pandemic. We will miss our talented Colleague, and wish to send our sympathy and condolence to you, his Colleagues, as well as to Professor Tavadze's Spouse and Family. Warm regards, Nathalie Vast.”



**In memoriam: Prof. Giorgi Tavadze
(1945, January 1st – 2021, January 7th)**

Levan Chkhartishvili^{1, 2}

¹ Georgian Technical University

² Ferdinand Tavadze Metallurgy and Materials Science Institute

Tbilisi, Georgia, levanchkhartishvili@gtu.ge

1

Biography at-a-glance

Giorgi (George) or Gogi Tavadze

1945 – 2021

Ferdinand Tavadze Metallurgy and Materials Science Institute

- Started as Junior Laboratory Assistant 1967
and went through all stages to Director 2006 – 2021
- Doctor of Technical Sciences 1995
- State Prize of Georgia in Science and Techniques 1998
- Professor of Georgian Technical University 2005
- Giorgi Nikoladze Prize of NAS of Georgia 2013
- Member of Georgian National Academy of Sciences 2014
- Vernadski's Gold Medal of NAS of Ukraine 2017

2

Armed Forces of Georgia

- Officer (retired as Colonel) of Armed Forces of Georgia 1992 – 2004
- Vakhtang Gorgasali Order 1996
- National Coordinator of NATO Army Armament Group (AAG)
and Research and Technology Organization (RTO) in Georgia 1997 – 2005



“The Magnificent Seven” of
Georgian metallurgists – 1970.
Giorgi Tavadze is third from right.



“Thirty Years Later”: “The
Magnificent Seven” of Georgian
metallurgists – 2000. Giorgi Tavadze
is absent: he is “In the Army Now”.

3



Academician **Giorgi Tavadze** in 2010s.

2020 was the 75th anniversary of the founding of Ferdinand Tavadze Metallurgy and Materials Science Institute.

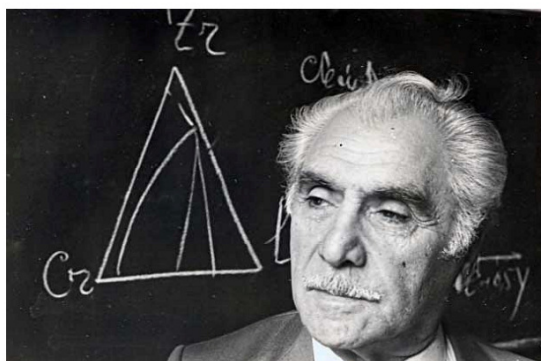
To celebrate it, Academician Giorgi Tavadze, Director of the Institute, initiated the 4th International conference "Inorganic Materials Science Modern Technologies and Methods".

Unfortunately, the COVID 19 pandemic fundamentally changed the Institute's plans: on January 7, 2021, Giorgi Tavadze deceased of it.

4

Father

The history of the Metallurgy and Materials Science Institute (MMI) covers two quiet different periods – Soviet and post-Soviet. In the Soviet Union, the Institute was the leading organization in several key scientific and technical directions, including, **boron studies**.



Academician **Ferdinand Tavadze** was the Director of the institute at that time. He had been working for the development of the institute for 38 years (1951 – 1989) and that is why Ferdinand Tavadze did deserve that the Institute was named after him since 1990.

5



Ferdinand Tavadze and President of Academy of Sciences of USSR **Anatolij Aleksandrov** in 1986.

MMI delegation led by Ferdinand Tavadze at Physico-Technological Institute of Metals and Alloys of Ukraine Academy of Sciences in **1980**.



6

Continuation of scientist-metallurgist profession was Ferdinand Tavadze's hobby – the restoration of the **history of Georgian metallurgy**. See some specimens of archaeological discovers in Georgia examined at the Institute.



Colchis axes
16th – 15th cc BC



Bronze dagger
15th – 14th cc BC



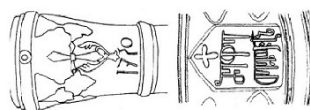
Bronze hoes
13th – 12th cc BC



Trialeti, Georgia, silver bowl with ritual sketches, **15th c BC**. Molding technology for receiving such hollow-body manufactures was restored by Ferdinand Tavadze's investigations.



Georgian warrior armory
10th – 12nd cc



Symbolism of Georgian cannons in **1720**



Georgian money cut in mint in **1820**

7



Ferdinand Tavadze with
Institute colleagues at
Sioni's country house.



Participants of the 1960 rally Tbilisi –
Mamisoni Pass in Greater Caucasus –
Odessa and back: A. Mikeladze,
L. Sakvarelidze and G. Tsagareishvili.



Analysis of lost match by
Institute football team “coach”
Ferdinand Tavadze (1960).

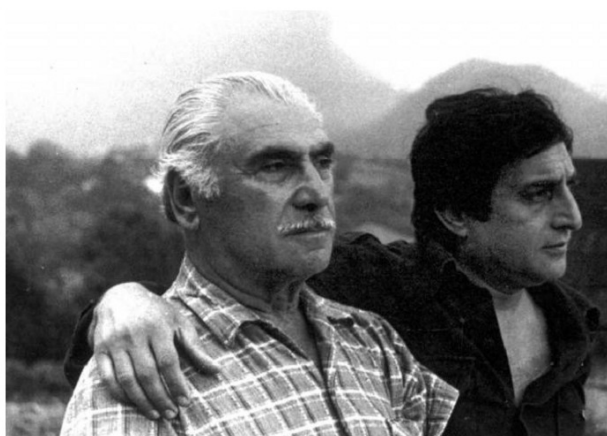


Ferdinand Tavadze with children:
Gogi Tavadze in the center.

8

Under the leadership of Ferdinand Tavadze
the Institute successfully held two ISBBs:

- 4th ISBB 1972, Tbilisi, Georgia
- 8th ISBB 1984, Tbilisi, Georgia



Father and son look to the future with hope.

9

Giorgi Tavadze's scientific works

Giorgi Tavadze (co)authored:

- More than 200 scientific journal articles
- More than 40 invention patents
- 2 monographs

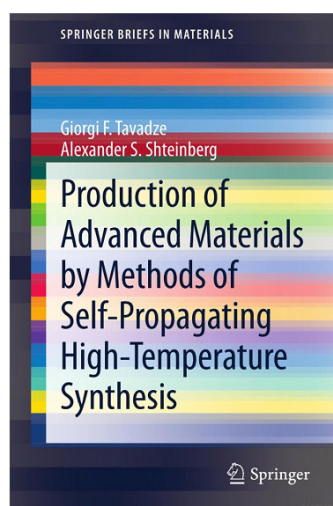
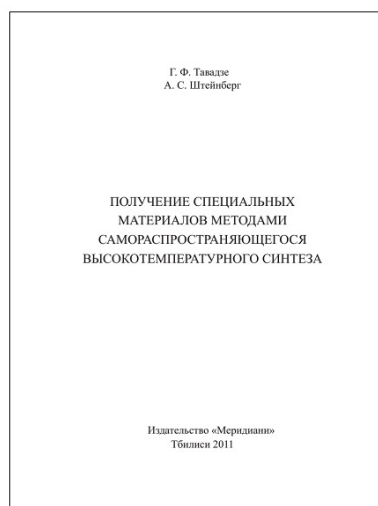


George Oniashvili
G. Tavadze
G. Zhakharov, Z. Aslamazashvili
Self-propagating High-temperature Synthesis of Ferroalloys

- G. Oniashvili, G. Tavadze, G. Zhakharov, Z. Aslamazashvili. **Self-propagating High-temperature Synthesis of Ferroalloys**, Riga, Lambert Acad. Publ., 2018, 88 pp.



10



- G. F. Tavadze, A. S. Shteinberg. **Production of Advanced Materials by Methods of Self-Propagating High-Temperature Synthesis**, 2013, Berlin – Heidelberg, Springer, xix & 156 pp.

This monograph initially was published in Russian in **2011** and then translated into English in **2013** and Chinese in **2016**.

11

Research directions of the MMI

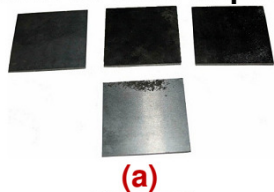
- State standards for production classification of manganese ores
- Closed ores melting furnace
- Steels and alloys (special steels and cast irons, corrosion, foundry, steel ladle refining, archaeological metal exploration, etc.)
- **Boron, its alloys, compounds and composites**
- Semiconductor materials metallurgy
- Metals pressure processing and continuous casting
- Physical chemistry of metallurgical processes
- Self-propagating high-temperature synthesis (SHS)
- Inorganic materials science
- Corrosion Research
- Metal-ceramic compositions
- Metal structures fatigue
- Wear resistant materials
- Semiconductor materials science
- Pyrometallurgy
- Waste utilization and recycling

Giorgi Tavadze participated in most of them.

12

Below, we list only boron-related studies:

- Boron ^{10}B isotope doped special steels for nuclear reactor parts and radiation-resistant containers
- Fine-crystalline thin films or boron and its compounds with transition metals (Fe, Co, Ni, Ti, Zr, V, Hf) obtained by superfast cooling ($\approx 10^6$ g/s) of boride melts. **Quasi-eutectic** is the term introduced by Giorgi Tavadze.
- SHS synthesizing high-temperature boron-containing ceramic materials such as boron carbide B_4C and boron nitride BN
- SHS ballistic shield composition “Tori” $\text{B}_4\text{C}-\text{TiB}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ with superior characteristics related to its ultra-dispersive structure



(a)



(b)

Ceramic armor plates (a) and armor block made on their base (b).



(a)



(b)

Armored helmet (a) and bulletproof vest (b)

13

Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) meetings



Participants of International Conference on SHS in Gelati, Georgia, in **1984**.



Participants of Meeting on SHS problems in Tbilisi, Georgia, in **2005**.



At 9th International Symposium on SHS, Dijon, France, **2007**.

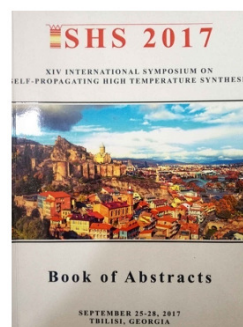


At 10th International Symposium on SHS, Tsakhkadzor, Armenia, **2009**.

14



Opening session of 14th International Symposium on SHS in Georgian National Academy of Sciences in **2017**.



Cover of Book of Abstracts of SHS 2017, Tbilisi, Georgia.



SHS 2017 participants in Mtskheta, the old capital of Georgia.

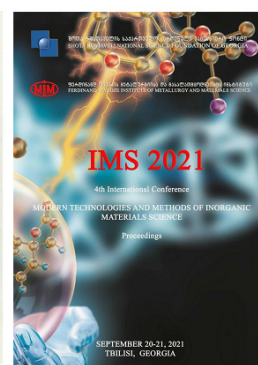
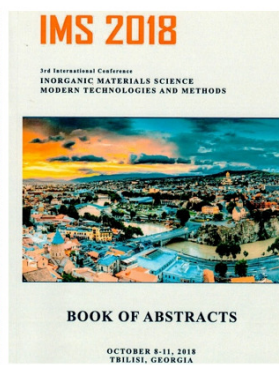
15

International Conferences “Inorganic Materials Science Modern Technologies and Methods”



Giorgi Tavadze opens the **IMS 2018**.

IMM held IMSs four times:
in 2012, 2015, 2018 and 2021.



16

International collaborations



Georgian Delegation in Turkmenistan
in 2011. President of Georgian NAS
Giorgi Kvesitadze is first from right.



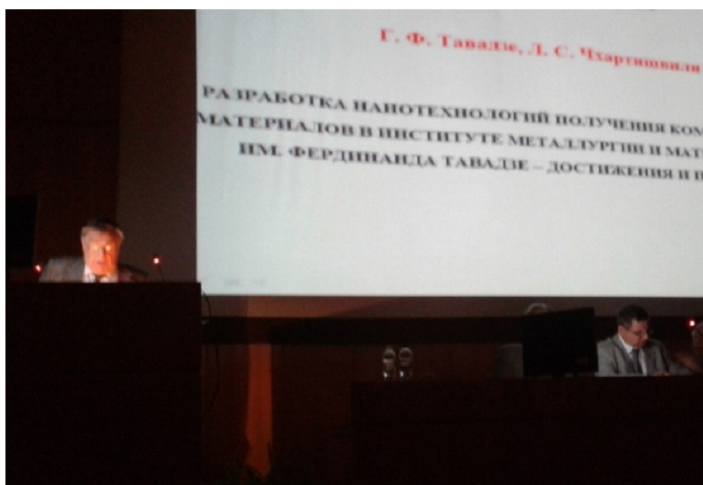
Prof. Hani Henein, Director of
Advanced Materials and Processing
Laboratory (Alberta University,
Canada) visiting MMI in **2012**.



Visiting President of Ukraine
National Academy of Sciences
Boris E. Paton in 2011.

In **2017**, by the resolution of Presidium of National Academy of Sciences of Ukraine for significant success achieved in the field of powder metallurgy the Director of F. Tavadze MMI, Acad. Giorgi Tavadze is awarded with the highest prize of NASU – **Vernadski's Gold Medal**.

17



21st Session of Scientific Council on New Materials at Committee of Natural Sciences of International Association of Academies of Sciences “Composite Functional Materials”

2016, Ukraine, Kyiv

National Academy of Sciences of Ukraine

E. O. Paton Electric Welding Institute

■ G. F. Tavadze, L. S. Chkhartishvili. Development of nanotechnologies of production of composite materials in the Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science – Achievements and prospects.

18



At Conference “Up-to-Date Problems of the Physics of Metals and Metallic Systems” dedicated to 70th anniversary of the G. V. Kurdymov Institute for Metal Physics (IMP), Acad. Giorgi Tavadze presents a gift to Acad. Orest Ivasishin, Director of the IMP.



After friendly dinner at “Verkhovina” restaurant: Giorgi Tavadze and Orest Ivasishin are first and fourth from the left, respectively.



Gift: Panther, bronze mini-sculpture, 7th – 5th cc. BC, Samtavro, Georgia, a copy.

19

Reorganization of the Institute

The turbulent period of the 1990s was a severe test for Georgian science, in general. Of course, economic depression affected universities and research institutions as well, including Ferdinand Tavadze Metallurgy and Materials Science Institute.

Giorgi Tavadze became Director during a period of stagnation, when the institute was close to collapse. However, his scientific professionalism, vision of perspective and firmness of character made it possible to overcome almost all the obstacles.

Initially, the Institute functioned in the system of the Georgian National Academy of Sciences. Then it was transferred to the Ministry of Science and Education of Georgia. And finally, in 2011 IMM was transformed into a LEPL and included in the State Military Scientific-Technical Center “Delta” of the Ministry of Defense of Georgia. These organizational changes affected the directions of scientific research carried out by the Institute, as well as its technical and financial support.

In 2018, under the leadership of Giorgi Tavadze, a new complex of the Ferdinand Tavadze Metallurgy and Materials Science Institute has been built. It in addition of Laboratory Campus comprises Metallurgical (ore-smelting, molding, rolling and electrometallurgy workshops) and Materials Science (SHS of new materials) Production Sites.

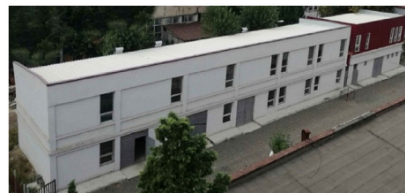
20



Laboratory campus.



Metallurgical site.



Materials site.

21



Acknowledgements

Many thanks to Dr. Jumber Khantadze and
Mr. Joni Alania for providing the materials.

Thank you for attention!

22

Levan Chkhartishvili

Dr. Sci. Phys.-Math., Professor
Engineering Physics Department
Georgian Technical University
Tbilisi, Georgia
levanchkhartishvili@gtu.ge

October 1, 2022

