ISSN 1816-5230

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

ТОМ 21, ВИПУСК 3, 2023



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

НАНОСИСТЕМИ НАНОМАТЕРІАЛИ НАНОТЕХНОЛОГІЇ NANOSYSTEMS NANOMATERIALS NANOTECHNOLOGIES

«Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології»	 'NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII'
Щоквартальний збірник наукових праць 🛇	Quarterly Collected Scientific Transactions

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕҐІЯ EDITORIAL BOARD			
В. А. Татаренко	головний редактор,	V. A. Tatarenko	Editor-in-Chief,
	члкор. НАН України, д.фм.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України		Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
Б. М. Мордюк	заступник головного редактора,	B. M. Mordyuk	Associate Editor,
	д.фм.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України		 Dr. Sci. (PhysMath.), Sr. Researcher, G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
В. В. Лізунов	відповідальний секретар редколегії,	V. V. Lizunov	Executive Managing Editor,
	д.фм.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України		G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
С. А. Беспалов	д.т.н., с.н.с., СФТМН НОВ Президії НАН України	S. A. Bespalov	Dr. Sci. (Tech.), Senior Researcher, SPhTMS of Sci Org. Dept. of Presidium of the N.A.S. of Ukraine
М. Я. Валах	члкор. НАН України, д.фм.н., проф., Ін-т фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України	M. Ya. Valakh	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., V. Ye. Lashkaryov Inst. of Semiconductor Physics of the N.A.S. of Ukraine
П. П. Горбик	д.фм.н., проф., Ін-т хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України	P. P. Gorbyk	Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., O. O. Chuiko Inst. of Surface Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
В. О. Зажигалов	члкор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т сорбції та проблем ендоекології НАН України	V. O. Zazhigalov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Inst. of Sorption and Problems of the Endoecology of the N.A.S. of Ukraine
Б. Зайді	кандидат фізичних наук, факультет наук про матерію, Ун-т Батни 1 Хадж Лахдар, Батна, Алжир	Beddiaf Zaidi	Docteur en Physique, Faculté des sciences de la matière, Université Batna 1 Hadj Lakhdar, Batna Algéria
В. Л. Карбівський	д.фм.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	V. L. Karbivskyy	Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
О. А. Кордюк	акад. НАН України, д.фм.н., проф., Київський академічний ун-т	O. A. Kordyuk	Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Prof., Kyiv Academic Univ.
С. О. Котречко	члкор. НАН України, д.фм.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	S. O. Kotrechko	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
М. П. Куліш	члкор. НАН України, д.фм.н., проф., Київський національний ун-т імені Тараса Шевченка МОН України	M. P. Kulish	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Prof., Taras Shevchenko Natl. Univ. of Kyiv of the Ministry of Education and Science of Ukraine
Б. І. Лев	акад. НАН України, д.фм.н., проф., Ін-т теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України	B. I. Lev	Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Prof., M. M. Bogolyubov Inst. for Theoretical Physics of the N.A.S. of Ukraine
Є. Г. Лень	д.фм.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	E. G. Len	Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
Ю. А. Малєтін	члкор. НАН України, д.х.н., с.н.с., Ін-т сорбції та проблем ендоекології НАН України	Yu. A. Maletin	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Sr. Researcher, Inst. of Sorption and Problems of Endoecology of the N.A.S. of Ukraine
В. Є. Панарін	д.т.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	V. Ye. Panarin	Dr. Sci. (Tech.), Sr. Researcher, G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
Р. Р. Панчук	д.б.н., Ін-т біології клітини НАН України	R. R. Panchuk	Dr. Sci. (Biol.), Inst. of Cell Biology of the N.A.S. of Ukraine
В. І. Пехньо	акад. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України	V. I. Pekhnyo	Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., V. I. Vernadsky Inst. of General and Inorganic Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
О. Д. Погребняк	д.фм.н., проф., Сумський державний ун-т МОН України	O. D. Pogrebnjak	Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine
Ю. І. Прилуцький	д.фм.н., проф., ННЦ «Ін-т біології та медицини» Київського національного ун-ту імені Тараса Шевченка МОН України	Yu. I. Prylutskyy	Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., NSC 'Inst. of Biology and Medicine' of the Taras Shevchenko Natl. Univ. of Kyiv of the Ministry of Education and Science of Ukraine
В. А. Прокопенко	д.т.н., с.н.с., Ін-т біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України	V. A. Prokopenko	Dr. Sci. (Tech.), Senior Researcher, F. D. Ovcharenko Inst. of Biocolloidal Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
О. А. Пу∂	д.х.н., проф., Ін-т біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України	0. A. Pud	Dr. Sci. (Chem.), Prof., V. P. Kukhar Inst. of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the N.A.S. of Ukraine
Т. М. Радченко	д.фм.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	T. M. Radchenko	Dr. Sci. (Phys. Math.), Sr. Researcher, G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
П. Є. Стрижак	члкор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України	P. E. Strizhak	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., L. V. Pisarzhevsky Inst. of Physical Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
В. Й. Сугаков	члкор. НАН України, д.фм.н., проф., Ін-т ядерних досліджень НАН України	V. J. Sugakov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Prof., Inst. of Nuclear Research of the N.A.S. of Ukraine
Л. Ф. Суходуб	члкор. НАН України, д.фм.н., проф., Сумський державний ун-т МОН України	L. F. Sukhodub	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine
В. М. Уваров	ч.лкор. НАН України, д.фм.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	V. M. Uvarov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Prof., G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
О. М. Файнлейб	члкор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т хімії високомолекулярних сполук НАН України	O. M. Fainleib	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Inst. of Chemistry of Macromolecular Compounds of the N.A.S. of Ukraine
Д. О. Харченко	д.фм.н., проф., Ін-т прикладної фізики НАН України	D. O. Kharchenko	Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., Inst. of Applied Physics of the N.A.S. of Ukraine
О. В. Хоменко	д.фм.н., проф., Сумський державний ун-т МОН України	O. V. Khomenko	Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine

© Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України (Київ), 2023

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова

IELAJEIOCIEICTPEMIJE, IELAJEIOMATPEPIAJIJE, IELAJEIOTEXIEOJIOITII

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ТОМ 21, ВИПУСК 3



РВВ ІМФ КИЇВ — 2023 УДК 536:669

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ / Щоквартальний збірник наукових праць / Том 21, вип. 3. — Київ: РВВ ІМФ, 2023. — XVIII с. + 198 с.

У збірнику наведено ориґінальні та оглядові статті за результатами робіт, виконаних у рамках досліджень за напрямом «Перспективні фундаментальні дослідження та інноваційні розробки наноматеріалів і нанотехнологій для потреб промисловості, охорони здоров'я та сільського господарства». Основну увагу приділено розгляду проблемних питань нанофізики, наноелектроніки, особливостей будови наноструктурованих матеріялів, з'ясуванню їхніх електричних, термічних, механічних, реологічних і хемічних властивостей, поверхневих явищ і самоорганізації. Представлено результати фабрикації, оброблення, тестування й аналізування нанорозмірних частинок, наномасштабних структур і багатофункціональних наноматеріялів технічного та біомедичного призначення в умовах впливу зовнішніх чинників. Розглянуто особливості технологій одержання, діягностики та характеризації наносистем.

Статті друкуються мовами ориґіналів.

Збірник розраховано на наукових працівників, інженерів, викладачів ЗВО, аспірантів і студентів відповідних спеціяльностей.

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕҐІЯ:

С. А. Беспалов, М. Я. Валах, П. П. Горбик, В. О. Зажигалов, Б. Зайді, В. Л. Карбівський, О. А. Кордюк, С. О. Котречко, М. П. Куліш, Б. І. Лев, С. Г. Лень, В. В. Лізунов (відповідальний секретар), Ю. А. Малєтін, Б. М. Мордюк (заступник головного редактора), В. Є. Панарін, Р. Р. Панчук, В. І. Пехньо, О. Д. Погребняк, Ю. І. Прилуцький, В. А. Прокопенко, О. А. Пуд, Т. М. Радченко, П. Є. Стрижак, В. Й. Сугаков, Л. Ф. Суходуб, В. А. Татаренко (головний редактор), В. М. Уваров,

О. М. Файнлейб, Д. О. Харченко, О. В. Хоменко

ISSN 1816-5230

© ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України, 2023

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ЗАСНОВАНИЙ У ЖОВТНІ 2003 р.

Том 21, вип. 3; 2023 р.

3MICT

Редакційні	Інформація для передплатників	IX
повідомлення	Інформація для авторів	XI
	Видавнича етика	XV
	Моделювання електростатичного зображення в плівках фоточутливих аморфних молекулярних напівпровідників <i>М.А. ЗАБОЛОТНИЙ, Л. І. АСЛАМОВА, Є. М. БОБОШКО,</i> <i>Д.О. ГРИНЬКО, А.А. КОЛЕСНІЧЕНКО, Д.С. ЛЕОНОВ,</i> <i>Р. В. ЛИТВИН, М. М. ПЕТРИШИН, Н. В. МІНІЦЬКА,</i> <i>М. Ю. БАРАБАШ</i>	477
	Перебудова електронної структури плівок триптофану за його взаємодії з наночастинками Ag, вкритими поліетиленгліколем 4 М ГАПОНОВ О П ПАВЛЕНКО М П КУЛИЦІ	
	О.П.ДМИТРЕНКО, А.І.ЛЕСЮК, А.П. ОНАНКО, Н.В.ОБЕРНІХІНА, В.Б. НЕЙМАШ	495
	Fabrication of $PVA-Fe_2O_3/Co_2O_3$ Nanocomposites and Improved Dielectric Properties for Flexible Electronics Fields	
	Ahmed HASHIM, Aseel HADI, and M. H. ABBAS	505
	Preparation and Investigation of Structural and Dielectric Properties of PEO–PVA–Fe ₂ O ₃ Nanocomposites for Electronic Nanodevices	
	Majeed Ali HABEEB, Ahmed HASHIM, and Ranya Mahmood MOHAMMED	513
	Tailoring the Dielectric Properties of PMMA–SiC–Cr ₂ O ₃ Nanocomposites for Nanoelectronics Applications <i>Ahmed HASHIM, Aseel HADI, and Noor Al-Huda AL</i> -	
	AARAJI	527
	Preparation and Characterization of PVA/MnO ₂ /ZrO ₂ Nanocomposites for Electrical and Electronics Devices Ranya Mahmood MOHAMMED, Majeed Ali HABEEB, and Ahmed HASHIM	535
	Synthesis and Improved Dielectric Properties of PVA/PVP/TaC Nanocomposites for Electronics Nanodevices	200

© Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, 2023

Ahmed HASHIM, Aseel HADI, and Noor Al-Huda AL- AARAJI	545
Exploring the A.C. Electrical Properties of PMMA/SiC/CdS Nanocomposites to Use in Electronics Fields	
Ahmed HASHIM, Aseel HADI, and Noor Al-Huda AL- AARAJI	553
Enhanced Dielectric Properties of CeO ₂ /SiC-Nanostructures- Doped PVA to Use in Various Electronics Devices <i>Ahmed HASHIM, Aseel HADI, and M. H. ABBAS</i>	561
Electrophysical Properties and Thermal Conductivity of Reduced Graphene Oxide–ZnO Composite B. TURKO, V. VASILIEV, and V. KAPUSTIANYK	569
Determination of Output Power of Si–CNT Solar Cell Z. B. IBRAHEEM, M. M. UONIS, and M. A. ABED	575
Size Effect of Submicron Barium-Titanate Particles on Its Phase Transitions and Dielectric Properties A. R. IMAMALIYEV, I. R. AMIRASLANOV, F. F. YAHYAYEV, and A. A. HADIYEVA	583
Surface Morphology of (La _{0.06} Ga _{0.94}) ₂ O ₃ :Eu Thin Films O. M. BORDUN, B. O. BORDUN, I. I. MEDVID, M. V. PROTSAK, K. L. BILIAK, I. Yo. KUCHARSKYY, D. M. MAKSYMCHUK, I. M. KOFLIUK, and D. S. LEONOV	593
Дослідження морфології макропористого Si, одержаного металом стимульованим щавленням за допомогою Au <i>M.C. КУКУРУЛЗЯК</i>	605
Synthesis and Improved Optical Characteristics of Biopolymer Blend Doped with Iron-Oxide Nanoparticles for Optics and Biomedical Applications <i>Majeed Ali HABEEB, Ahmed HASHIM, and</i>	015
Water Purification Techniques Using Polyurethane Coated with Silver Nanodots for Clean and Healthy Environment	017
A. G. J. PATRICIA Silver Nanodots as Novel Nanomaterial for Safe and Healthy	631
Medical Environment A. G. J. PATRICIA	637
Антиоактеріяльні властивості нанооіокомпозитних матеріялів на основі біогенних наночастинок срібла С. М. ДИБКОВА, Л. С. РЄЗНІЧЕНКО, З. Р. УЛЬБЕРГ, В. І. ПОДОЛЬСЬКА, Т. Г. ГРУЗІНА, О. Б. ЛЮТКО, К. В. ВІТРАК, Л. М. ЯКУБЕНКО, Н. І. ГРИЩЕНКО	643
Вплив С ₆₀ -фуллеренів на механокінетику втоми скелетних м'язів щурів за введення фракції пептидів з плазми крові пацієнтів із кардіоемболічним ішемічним інсультом <i>Т. І. ГАЛЕНОВА, Н. Г. РАКША, Т. Б. ВОВК,</i>	665
	009

IV

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2023. Т. 21, вип. 3

ЗМІСТ вип. 3 (т. 21)

Науковий редактор випуску — В. А. Татаренко Відповідальний секретар редакційної колегії — В. В. Лізунов Редактори-коректори: І. О. Головашич, Д. С. Леонов, Н. А. Леонова Технічний редактор — Д. С. Леонов Оригінал-макет для прямого репродукування виготовлено комп'ютеризованою групою РВВ Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України Друкується за постановою редакційної колегії збірника англійською або українською мовами Затверджено до друку вченою радою ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України Свідоцтво суб'єкта видавничої справи серії ДК № 5875 від 13.12.2017 р. Свідоцтво про державну реєстрацію ДЗМІ серії КВ № 23231-13071ПР від 22.03.2018 р. Підп. до друку 14.09.2023 р. Формат 70×100/16. Гарн. SchoolBookC. Папір офсет. № 1. Друк різограф. Адреса редакції «ННН»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України бульв. Акад. Вернадського, 36, каб. 210; 03142 Київ, Україна Тел.: +380 44 4241221, +380 44 4249042; факс: +380 44 4242561 Ел. пошта: tatar@imp.kiev.ua, dsleonov@gmail.com Надруковано в РВВ ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України. бульв. Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна. Тел.: +380 44 4240236

Зав. поліграфічно-розмножувальної групи — Л. І. Малініна

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2023. Т. 21, вип. 3

V

NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF UKRAINE • G. V. KURDYUMOV INSTITUTE FOR METAL PHYSICS

COLLECTED SCIENTIFIC TRANSACTIONS

NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII

FOUNDED IN OCTOBER, 2003

Volume 21, Issue 3 (2023)

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Subscribers Information for Contributors Publication Ethics	X XIII XVI
	Modelling of the Electrostatic Image in Films of Photosensitive Amorphous Molecular Semiconductors <i>M.A. ZABOLOTNY, L. I. ASLAMOVA, E. M. BOBOSHKO,</i> <i>D.O. HRYNKO, A. A. KOLESNICHENKO, D. S. LEONOV,</i> <i>R.V. LYTVYN, M. M. PETRYSHYN, N.V. MINITSKA, and</i> <i>M.Yu. BARABASH</i>	477
	Transformation of the Electronic Structure of Films of Tryptophan Interacting with Ag Nanoparticles Covered with Polyethylene Glycol A. M. GAPONOV, O. L. PAVLENKO, M. P. KULISH, O. P. DMYTRENKO, A. I. LESYUK, A. P. ONANKO, N. V. OBERNIKHINA, and V. B. NEIMASH	495
	Fabrication of $PVA-Fe_2O_3/Co_2O_3$ Nanocomposites and Improved Dielectric Properties for Flexible Electronics Fields	100
	Ahmed HASHIM, Aseel HADI, and M. H. ABBAS Preparation and Investigation of Structural and Dielectric Properties of PEO-PVA-Fe ₂ O ₃ Nanocomposites for Electronic Nanodevices Majeed Ali HABEEB, Ahmed HASHIM, and	505
	Ranya Mahmood MOHAMMED Tailoring the Dielectric Properties of PMMA–SiC–Cr ₂ O ₃ Nanocomposites for Nanoelectronics Applications Ahmed HASHIM, Aseel HADI, and Noor Al-Huda AL-	513
	AARAJI Preparation and Characterization of PVA/MnO ₂ /ZrO ₂ Nanocomposites for Electrical and Electronics Devices Ranya Mahmood MOHAMMED, Majeed Ali HABEEB, and Ahmed HASHIM	527 525
	Synthesis and Improved Dielectric Properties of	999

© Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, 2023

PVA/PVP/TaC Nanocomposites for Electronics Nanodevices Ahmed HASHIM, Aseel HADI, and Noor Al-Huda AL- AARAJI	545
Exploring the A.C. Electrical Properties of PMMA/SiC/CdS Nanocomposites to Use in Electronics Fields Ahmed HASHIM, Aseel HADI, and Noor Al-Huda AL- 4ABAII	553
Enhanced Dielectric Properties of CeO ₂ /SiC-Nanostructures- Doped PVA to Use in Various Electronics Devices <i>Ahmed HASHIM, Aseel HADI, and M. H. ABBAS</i>	561
Electrophysical Properties and Thermal Conductivity of Reduced Graphene Oxide–ZnO Composite <i>B. TURKO, V. VASILIEV, and V. KAPUSTIANYK</i>	569
Determination of Output Power of Si–CNT Solar Cell Z. B. IBRAHEEM, M. M. UONIS, and M.A. ABED	575
Size Effect of Submicron Barium-Titanate Particles on Its Phase Transitions and Dielectric Properties A. R. IMAMALIYEV, I. M. AMIRASLANOV, F. F. YAHYAYEV, and A. A. HADIYEVA	583
Surface Morphology of (La _{0.06} Ga _{0.94}) ₂ O ₃ :Eu Thin Films O. M. BORDUN, B. O. BORDUN, I. I. MEDVID, M. V. PROTSAK, K. L. BILIAK, I. Yo. KUCHARSKYY, D. M. MAKSYMCHUK, I. M. KOFLUIK, and D. S. LEONOV	593
Study of the Morphology of Macroporous Si Obtained by Metal-Stimulated Etching with Au <i>M.S. KUKURUDZYAK</i>	605
Synthesis and Improved Optical Characteristics of Biopolymer Blend Doped with Iron-Oxide Nanoparticles for Optics and Biomedical Applications Majeed Ali HABEEB, Ahmed HASHIM, and	
Ranya Mahmood MOHAMMED Water Purification Techniques Using Polyurethane Coated with Silver Nanodots for Clean and Healthy Environment	617
A.G.J. PATRICIA Silver Nanodots as Novel Nanomaterial for Safe and Healthy	631
Medical Environment A.G.J. PATRICIA	637
Antibacterial Properties of Nanobiocomposite Materials Based on Biogenic Silver Nanoparticles S. M. DYBKOVA, L. S. REZNICHENKO, Z. R. ULBERG, V. I. PODOLSKA, T. G. GRUZINA, O. B. LYUTKO, K. B. VITRAK, and N. I. GRYSHCHENKO	643
The Effect of C_{60} Fullerenes on the Mechanokinetics of Skeletal Muscle Fatigue in Rats at the Administration of a Fraction of Peptides from the Blood Plasma of Patients with Cardioembolic Ischemic Stroke <i>T. I. HALENOVA. N. G. RAKSHA, T. B. VOVK</i> .	010
K.I.BOGUTSKA, O.M.SAVCHUK, and Yu.I.PRYLUTSKYY	665

ISSN 1816-5230. Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. 2023. Vol. 21, Iss. 3 VII

CONTENTS, Iss. 3 (Vol. 21)

Scientific Editor of the Issue—V. A. Tatarenko Executive Managing Editor—V. V. Lizunov Technical Editor—D. S. Leonov Editorial-Publishing Department, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine

Editorial Office: 36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03142 Kyyiv, Ukraine Telephone: +380 44 4241221, +380 44 4249042. Fax: +380 44 4242561 E-mail: tatar@imp.kiev.ua, dsleonov@gmail.com

VIII ISSN 1816-5230. Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. 2023. Vol. 21, Iss. 3

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ ПЕРЕДПЛАТНИКІВ

Редакція щоквартального збірника наукових праць «НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ» (CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794; у «Каталозі видань України» передплатний індекс: 94919) повідомляє про передплату (починаючи з поточного кварталу випуску). Рекомендуємо оформити передплату безпосередньо перерахуванням оплати у гривнях: у Гривнал. «Отримувачу»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України на розрахунковий рахунок № UA058201720313291001201001901 в банку ГУДКСУ в м. Києві код банку 820172 код ЗКПО: 05417331 для «Постачальника» — Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України Свідоцтво платника податку № 36283185 ІПН 054173326066 Код призначення платежу: 25010100 ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ: за збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РВВ ІМФ НАНУ ПІДСТАВА: передоплата 100% в іноземній валюті (доларах США, євро) через відповідні банки-кореспонденти АТ «Державний експортно-імпортний банк України»: «Отримувачу»: Філія АТ «Державний експортно-імпортний банк України» в м. Києві (Україна, 04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11^в) на розрахунковий рахунок № UA60322313000002530800000067 MOO 322313 для «Постачальника» — Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ: за збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РВВ ІМФ НАНУ ПІДСТАВА: передоплата 100% За цього способу передплати необхідно сповістити редакцію збірника за поштовою адресою: РВВ (№ 83) ІМФ НАНУ, бульв. Акад. Вернадського, 36, 03142 Київ, Україна e-mail: tatar@imp.kiev.ua; факс: +380 44 4242561; телефон: +380 44 4241221, +380 44 4249042 дату сплати, назву установи або найменування передплатника, адресу для поштової доставки, а за потреби — свої реквізити для податкової накладної. Періодичність — том з 4 випусків у рік. Із врахуванням поштової пересилки для передплатників в Україну передплатна ціна: одного примірника випуску — 312 грн., тому - 1248 грн.: для передплатників у країни СНД передплатна ціна: одного примірника випуску — 36 US\$, тому - 144 US\$: для іноземних передплатників назовні СНД передплатна ціна: одного примірника випуску — 40 US\$ (36 EUR), tomy - 160 US\$ (144 EUR). × Зразок для оплати річної передплати Рахунок-фактура «Постачальник»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України «Отримувач»: Філія АТ «Державний експортно-імпортний банк України» в м. Києві (Україна, 04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11⁶) на розрахунковий рахунок № UA60322313000002530800000067, МФО 322313 ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ: за збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для ІМФ НАНУ «Платник»: _____ ПІДСТАВА: передоплата 100%

J	№ Назва	Од. вим.	Кількість	Ціна	Сума
	1 збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології»	прим.	4	36 US\$	144 US
	(включаючи доставку поштою)				
Γ	Сума до сплати				144 US
_					

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2023

IX

INFORMATION FOR SUBSCRIBERS

Editorial Board of Quarterly Collected Scientific Transactions 'NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII'

(i.e. 'NANOSYSTEMS, NANOMATERIALS, NANOTECHNOLOGIES')

(CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794) advertises the subscription on an annual basis for this year. Orders should be placed through one of the methods described below.

Besides the subscription *via* the centralized service by State Enterprise 'PRESA' (2a Georgiy Kyrpa Str., UA-03999 Kyiv, Ukraine; faxes: +380 44 2890774 / 2480377 / 2480384 / 2487802 / 2480406; e-mail: pod_ukr@presa.ua, rozn@presa.ua, info@presa.ua) or *via* Internet:

http://presa.ua/nanosistemi-nanomateriali-nanotehnologii.html?___SID=U

the Editorial Board will take orders sent directly to the Editorial Board. To obtain our edition, the persons and institutions, interested in this title, should made the definite payment sent, according to the order, to the account of the Publisher—Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine.

This edition frequency is 4 issues per year. The annual subscription rate for 'Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii' is 160 US\$ (or 144 EUR), including airmail postage, packing and handling charges. All other currency payments should be made using the current conversion rate set by the Publisher (subscribers should contact the Editorial Board).

Subscription is valid after obtaining by the Editorial Board of banker's order. Banker's order should be sent to the address:

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, currency account No. UA60322313000002530800000067, MFO 322313 in the Kyiv's Branch of JSC 'The State Export-Import Bank of Ukraine' (Joint Stock Company 'Ukreximbank')

(11^h Bulvarno-Kudriavska Str., UA-04053 Kyiv, Ukraine)

simultaneously with written notice providing the Editorial Board with a copy of banker's order for subscription and detailed address for mailing.

Address of the Editorial Board Office:

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, 36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine.

E-mail: tatar@imp.kiev.ua (with subject beginning by word 'nano'). Fax: +380 44 4242561.

After receiving of banker's order, the Editorial Board will send the guarantee letter to the subscriber's address for mailing the collected scientific transactions for a corresponding term.

Editorial Board of this edition hopes for effective co-operation with its present and future readers and asks to promote the maximum information about its contents to persons, institutions and organizations concerned.

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2023

Х

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ

Сборник научных трудов «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» (ННН) публикует ещё неопубликованные и не находящиеся на рассмотрении для опубликования в иных изданиях научные обзоры и оригинальные статьи, содержащие и характеризующие результаты экспериментальных и теоретических исследований в области физики, химии, биологии, техники, методов синтеза, обработки и диагностики наноразмерных систем и наномаштабных материалов: кластеров, наночастиц, нанотрубок, нанокристаллов и наноструктур (апатитоподобных и др. биосистем, аморфных и коллоидных наноразмерных систем, наноструктурных плёнок и покрытий, нанопорошков и т.д.). Статьи публикуются на одном из двух языков: английском или <u>украинском</u>.

Статьи, в оформлении которых не соблюдены следующие правила для публикации в ННН, возвращаются авторам без рассмотрения по существу. (Датой поступления считается день повторного

представления статьи после соблюдения указанных ниже правил.) **1. Статья должна быть подписана** всеми авторами (с указанием их адресов электронной почты); следует указать фамилию, имя и отчество автора, с которым редакция будет вести переписку, его почтовый адрес, номер телефона (факса), адрес электронной почты.

2. Изложение должно быть ясным, структурированным (разделами «1. Вступ», «2. Експериментальна/Теоретична методика», «3. Результати та їх обговорення», «4. Висновки», «Цитована література»), сжатым, без длинных введений, отступлений и повторов, дублирования в тексте данных таблиц, рисунков и подписей к ним. Аннотация и раздел «Висновки» должны не дублировать друг друга. Числовые данные следует приводить в общепринятых единицах.

3. Объём статьи должен быть не более 5000 слов (с учётом основного текста, таблиц, подписей к рисункам, списка литературы) и 10 рисунков. Вопросы, связанные с публикацией научных обзоров (не более 22000 слов и 60 рисунков), решаются редколлегией ННН на основании предварительно предоставленной авторами расширенной аннотации работы.

4. В редакцию предоставляется 1 экземпляр рукописи с иллюстративным материалом, напечатанный на бумаге формата А4 через двойной интервал в один столбец с одной стороны листа.

5. В редакцию обязательно предоставляется (по e-mail или на компакт-диске) файл рукописи статьи, набранный в текстовом редакторе Microsoft Word 2003, 2007 или 2010 с названием, состоящим из фамилии первого автора (латиницей), например, Smirnov.doc.

6. Печатный вариант рукописи и её электронная версия должны быть идентичными и содержать 5–7 индексов PACS (в последней редакции 'Physics and Astronomy Classification Scheme 2010' http://publishing.aip.org/publishing/pacs/pacs-2010-regular-edition) и аннотацию (200–250 слов) статьи (вместе с 5–6 ключевыми словами). Тексты украиноязычных статей должны также содержать заглавие статьи (вместе со списком авторов и адресами соответствующих учреждений), расширенную аннотацию (300–350 слов), ключевые слова, заголовки таблиц и подписи к рисункам на английском языке. Кроме того, содержания аннотаций на украинском и английском языках должны быть идентичными по смыслу.

7. Рисунки (только черно-белые или полутоновые с градацией серого) предоставляются на отдельных листах с указанием номера рисунка и фамилии первого автора. Все рисунки должны быть дополнительно представлены в виде отдельных файлов (предпочтительно в графических форматах TIFF, EPS или JPEG) с названиями, состоящими из фамилии первого автора (латиницей) и номера рисунка, например, Smirnov_fig2a.tiff. Качество иллюстраций (в том числе полутоновых) должно обеспечивать их воспроизведение с разрешением 300-600 точек на дюйм. Дополнительно рисунки предоставляются в формате программы, в которой они создавались.

8. Надписи на рисунках (особенно на полутоновых) надо по возможности заменить буквенными обозначениями (набранными на контрастном фоне), а кривые обозначить цифрами или различного типа линиями/маркерами, разъясняемыми в подписях к рисункам или в тексте. На графиках все линии/маркёры должны быть чёрного цвета и достаточных толщин/размеров для качественного воспроизведения в уменьшенном в 2–3 раза виде (рекомендуемая ширина рисунка — 12,7 см). Снимки должны быть чёткими и контрастными, а надписи и обозначения должны не закрывать существенные детали (для чего можно использовать стрелки). Вместо указания в подтекстовке увеличения при съёмке желательно проставить масштаб (на контрастном фоне) на одном из идентичных сиников. На графиках подписи к осям, выполненные на языке статы, должны содержать обозначения (или наименования) откладываемых величин и через запятую их единицы измерения.

9. Формулы в текст необходимо вставлять с помощью редактора формул MathType, полностью совместимого с MS Office 2003, 2007, 2010.

10. Рисунки, а также таблицы и подстрочные примечания (сноски) должны иметь сплошную нумерацию по всей статье.

11. Ссылки на литературные источники следует давать в виде порядкового номера, напечатанного в строку в квадратных скобках. Список литературы составляется в порядке первого упоминания источника. Примеры оформления ссылок приведены ниже; просим обратить внимание на порядок следования инициалов и фамилий авторов, библиографических сведений и на разделительные знаки, а также на необходимость указания всех соавторов цитированной работы и (в конце каждой ссылки) её цифрового идентификатора DOI, если таковой имеется у соответствующей публикации (и указан на её интернет-странице издательства):

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2023

XI

1. T. M. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Usp. Fiz. Met.*, **9**, No. 1: 1 (2008) (in Ukrainian); https://doi.org/10.15407/ufm.09.01.001

2. T. M. Radchenko, A. A. Shylau, and I. V. Zozoulenko, *Phys. Rev. B*, 86: 035418 (2012); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.035418

3. A. Meisel, G. Leonhardt, and R. Szargan, Röntgenspektren und Chemische Bindung [X-Ray Spectra and Chemical Bond] (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.: 1977) (in German).

4. J. M. Ziman, *Printsipy Teorii Tvyordogo Tela* [Principles of the Theory of Solids] (Moscow: Mir: 1974) (Russian translation).

5. M. A. Stucke, D. M. Dimiduk, and D. M. Hazzledine, *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys. V* (Eds. I. Baker and R. Darolia) (Pittsburgh, PA, USA: MRS: 1993), p. 471.

6. Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables (Eds.

M. Abramowitz and I. A. Stegun), Nat'l Bureau of Standards. Appl. Math. Ser. Vol. 55 (Washington, D.C.: U.S. Govt. Printing Office: 1964).

7. В. В. Karpovych and O. B. Borovkoff, Proc. of Symp. 'Micromaterials Engineering' (Dec. 25-31, 1999) (Kiev: RVV IMF: 2000), vol. 2, p. 113 (in Russian).
8. Т. М. Radchenko, Vplyv Uporiadkuvannya Defektnoyi Struktury на Transportni Vlastyvosti Zmis-

8. T. M. Radchenko, *Vplyv Uporiadkuvannya Defektnoyi Struktury на Transportni Vlastyvosti Zmishanykh Krystaliv* [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Disser. for Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2015) (in Ukrainian).

9. E. M. Gololobov, V. B. Shipilo, N. I. Sedrenok, and A. I. Dudyak, Sposob Polucheniya Karbonitridov Metallov [Production Method of Metal Carbonitrides], Authors' Certificate 722341 SSSR (Published November 21, 1979) (in Russian).

10. V. G. Trubachev, K. V. Chuistov, V. N. Gorshkov, and A. E. Perekos, *Sposob Polucheniya Metallicheskikh Poroshkov* [The Technology of Metallic Powder Production]: Patent 1639892 SU. MKI, B22 F9/02, 9/14 (Otkrytiya i Izobreteniya, 34, No. 13; 11) (1991) (in Russian).

11. Yu. M. Koval' and V. V. Nemoshkalenko, *O Prirode Martensitnykh Prevrashchenij* [On the Nature of Martensitic Transformations] (Kyiv: 1998) (Prepr./N.A.S. of Ukraine. Inst. for Metal Physics. No. 1, 1998) (in Russian).

Следует применять общепринятые сокращения названий журналов и сборников трудов:

http://www.cas.org/content/references/corejournals; http://rmp.aps.org/files/rmpguapb.pdf; http://images.webofknowledge.com/WOK46P9/help/WOS/A_abrvjt.html;

http://www.ams.org/msnhtml/serials.pdf.

Обязательным требованием является предоставление дополнительного списка цитированной литературы (References) в латинской транслитерации (система BGN/PCGN; рекомендуемые транслитераторы: http://www.slovnyk.ua/services/translit.php; http://ru.translit.net/?account=bgn). После транслитерированных названий книг, диссертаций, патентов и пр. надо приводить в квадратных скобках их англоязычный перевод. При транслитерации статей из ННН надо использовать написание Ф.И.О. авторов, приведённое только в англоязычном оглавлении соответствующего выпуска, и официальное транслитерированное название сборника (см. также сайт).

12. Корректура авторам может быть выслана электронной почтой в виде pdf-файла. На проверку корректуры авторам отводятся 5 рабочих дней, начиная со дня, следующего за датой отправки корректуры. По истечении указанного срока статья автоматически направляется в печать. Исправления следует отметить и прокомментировать в самом pdf-файле либо оформить в виде перечня исправлений и переслать (от имени уполномоченного представителя коллектива авторов) по электронной почте в адрее редакции.

Печатные версии рукописи направляются непосредственно в редакцию ННН по почтовому адресу: бульвар Акад. Вернадского, 36, каб. 210; 03142 Киев, Украина либо члену редакционной коллегии (состав редколлегии указан на 2-й странице обложки). Электронный вариант статьи направляется по e-mail: tatar@imp.kiev.ua (с темой, начинающейся словом 'nano').

В соответствии с договорённостью между редакцией ННН и учредителями сборника, редакция считает, что авторы, посылая ей рукопись статьи, передают учредителям и редколлегии право опубликовать эту рукопись на **английском (украинском)** языке, и просит авторов сразу прикладывать к рукописи подписанное авторами «Соглашение о передаче авторского права»:

Угода про передачу авторського права

Ми, що нижче підписалися, автори рукопису «_______», передаємо засновникам і редколегії збірника наукових праць «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» право опублікувати цей рукопис англійською (українською) мовою. Ми підтверджуємо, що ця публікація не порушує авторського права інших осіб, установ або організацій. Підписи авторів: ______(ПРІЗВИЩЕ Ім'я, дата, адреса, № телефону, е-mail)

При этом за авторами сохраняются все остальные права как собственников этой рукописи. Авторы могут получить опубликованный выпуск со своей статьёй в редакции сборника по вышеуказанному адресу (тел. №№: +380 44 4241221, +380 44 4249042), а также загрузить pdf-файл статьи с сайта сборника: http://www.imp.kiev.ua/nanosys/ru/articles/index.html.

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2023

XII

INFORMATION FOR CONTRIBUTORS

Submission of Manuscripts: Papers should be sent to the Executive Managing Editor, Editorial Office, Institute for Metal Physics, N.A.S.U., 36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03142 Kyiv, Ukraine. Manuscripts may also be submitted to a member of the Editorial Advisory Board or to the appropriate Editorial Board Member who is familiar with the research presented.

Submission of a paper to '*Nanosistemi*, *Nanomateriali*, *Nanotehnologii*' (i.e., 'Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies') will be taken to imply that it represents <u>original</u> work not previously published, it is not being considered for publication elsewhere, and if accepted for publication, it will not be published in the same language without the consent of the Editors and Publisher. It is a condition of acceptance by the Editor of a typescript for publication that the Publishers acquire automatically the copyright in the typescript throughout the world.

Scope of the Collected Scientific Transactions: 'Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii' (i.e., 'Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies'—NNN) is the quarterly multidisciplinary peerreviewed collected scientific transactions, which publish high-quality work on all aspects of nanoscience and nanotechnology. Currently, transactions stand alone in serving the 'nano' community in providing up-to-date information on all developments and progresses being made in nanoscience and nanotechnology and the future predictions for this extraordinary technology. The topics covered by the transactions relate to all 'nano' related areas of the latest research and recent development works including nanomaterials, characterization tools, fabrication methods, numerical simulation, and theory as well as discussions in the field of nanoscience and technology ranging from basic aspects of the science of nanoscale systems and materials to practical applications of such systems and materials ranging from civil engineering to advanced molecular electronics so promising to transform our everyday technology as well as basic economics. The subjects covered include the following: 1. physical sciences; 2. chemical sciences; 3. life sciences; 4. theoretical and computational science and engineering.

Language: The language of publication may be English or Ukrainian.

Abstract: Each paper requires an English abstract of 200–250 words summarizing the significant coverage and findings.

Keywords and PACS numbers: Up to six keywords and PACS numbers reflecting the content of the contribution should be supplied (see 'Physics and Astronomy Classification Scheme 2010' at http://publishing.aip.org/publishing/pacs/pacs-2010-regular-edition).

Manuscript Preparation: Papers should be typed (in duplicate) with double spacing and wide margins on good quality paper (A4 size). The length of original contributions should not in general exceed 5000 words and 10 figures, and subject review articles should not exceed 22000 words and 60 figures, including tables and diagrams. Authors are urged to arrange the subject matter clearly under headings such as: 1. Introduction, 2. Experimental/Theoretical Details, 3. Results, 4. Discussion, 5. Conclusion, References. Subsections should be identified with section and subsection numbers (such as 6.1. Second-Value Subheading).

References and Notes: Notes are indicated in the text by consecutive superior Arabic numbers (without parentheses). References should be numbered consecutively (in square brackets) throughout the text. The full list should be collected and typed at the end of the paper in numerical order. Listed references should be completed in all details including **DOI** (if available) but excluding article titles in journals. <u>All authors'</u> initials should precede their surnames. Examples of references preparation:

1. T. M. Radchenko and V. A. Tatarenko, Usp. Fiz. Met., 9, No. 1: 1 (2008) (in Ukrainian); https://doi.org/10.15407/ufm.09.01.001

2. T. M. Radchenko, A. A. Shylau, and I. V. Zozoulenko, *Phys. Rev. B*, 86: 035418 (2012); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.035418

3. A. Meisel, G. Leonhardt, and R. Szargan, *Röntgenspektren und Chemische Bindung* [X-Ray Spectra and Chemical Bond] (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.: 1977) (in German).

4. J. M. Ziman, *Printsipy Teorii Tvyordogo Tela* [Principles of the Theory of Solids] (Moscow: Mir: 1974) (Russian translation).

5. M. A. Stucke, D. M. Dimiduk, and D. M. Hazzledine, *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys. V* (Eds. I. Baker and R. Darolia) (Pittsburgh, PA, USA: MRS: 1993), p. 471.

6. Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables (Eds. M. Abramowitz and I. A. Stegun), Nat'l Bureau of Standards. Appl. Math. Ser. Vol. 55 (Washington, D.C.: U.S. Govt. Printing Office: 1964).

7. B. B. Karpovych and O. B. Borovkoff, *Proc. of Symp. 'Micromaterials Engineering' (Dec. 25–31, 1999)* (Kiev: RVV IMF: 2000), vol. 2, p. 113 (in Russian).

8. Т. М. Radchenko, Vplyv Uporyadkuvannya Defektnoyi Struktury на Transportni Vlastyvosti

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2023 XIII

Zmishanykh Krystaliv [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Disser. for Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2015) (in Ukrainian).

9. E. M. Gololobov, V. B. Shipilo, N. I. Sedrenok, and A. I. Dudyak, *Sposob Polucheniya Karbonitridov Metallov* [Production Method of Metal Carbonitrides], Authors' Certificate 722341 SSSR (Published November 21, 1979) (in Russian).

10. V. G. Trubachev, K. V. Chuistov, V. N. Gorshkov, and A. E. Perekos, *Sposob Polucheniya* Metallicheskikh Poroshkov [The Technology of Metallic Powder Production]: Patent 1639892

SU. MKI, B22 F9/02, 9/14 (Otkrytiya i Izobreteniya, 34, No. 13: 11) (1991) (in Russian). 11. Yu. M. Koval' and V. V. Nemoshkalenko, *O Prirode Martensitnykh Prevrashchenij* [On the

Nature of Martensitic Transformations] (Kyiv: 1998) (Prepr./N.A.S. of Ukraine. Inst. for Metal Physics. No. 1, 1998) (in Russian).

Journal title abbreviations should conform to generally accepted styles:

http://www.cas.org/content/references/corejournals; http://rmp.aps.org/files/rmpguapb.pdf; http://images.webofknowledge.com/WOK46P9/help/WOS/A_abrvjt.html; http://www.ams.org/msnhtml/serials.pdf.

Equations and Formulae: Formulas in the text should be inserted by MathType, which is fully compat-

ible with MS Office 2003, 2007, 2010.

Tables: Number tables consecutively with a abic numerals and give a clear descriptive caption at the top.

Figures: All figures should be numbered with consecutive arabic numerals, have descriptive captions and be mentioned in the text. Keep figures separate at the end of the text and clearly label each figure with author's name and figure number. The labels at axis should contain the designation (or notation) of quantities and their units.

Preparation: Figures submitted (<u>black-and-white or greyscale</u> strongly recommended) must be of a high enough standard for reproduction with 300–600 dpi resolution (including half-tone illustrations). Redrawing or retouching of unusable figures will be charged to the authors.

Colour Plates: Whenever the use of colour is an integral part of the research, or where the work is generated in colour, the Transactions will publish the colour illustrations with charge to the author. Reprints in colour will carry a surcharge. Please write to the Publisher for details.

Submission of Electronic Text: Authors should also submit papers by e-mail or on a CD (in addition to hard copy with figures). The file should be saved in the native formats of the Microsoft Word 2003, 2007 or 2010 with a name consisting the name of the first author, for example, Smirnov.doc. The electronic form of figures (graphics files in <u>TIFF, EPS or JPEG</u> formats preferably and with name consisting the name of the first author should be planned so that they reduce to 12.7 cm column width (or less), and keep them separate from the text file. It is necessary to submit additionally all the **figures** within the format of the program, in which they were created.

Proofs: In a special emergency, contributors may receive page proofs for correction by e-mail as a PDF document. In that case, these must be returned to Kyyiv office (tatar@imp.kiev.ua) with subject beginning by word 'nano' within 120 hours of receipt.

Page Charges: There are no page charges to individuals or institutions.

Reprints: Hard-copy reprints provided to the first-named author of each paper may be ordered by completing the appropriate form sent with proofs. Authors can de-archive a PDF version of their published article from Editorial Office site: http://www.imp.kiev.ua/nanosys/ru/articles/index.html.

Further Information: All questions arising after the acceptance of manuscripts, especially those relating to reprints, should be directed to Executive Managing Editor, Editorial Office, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U., 36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine. Fax: +380 44 4242561, e-mail: tatar@imp.kiev.ua (with subject beginning by word 'nano'). We ask the authors to apply with their manuscript

Copyright Transfer Agreement

We, the undersigned authors of the manuscript '_

transfer to the founders and the Editorial Board of the collected scientific transactions 'Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii' the right to publish this manuscript in English language (or in the Ukrainian translation). We confirm that publication of this manuscript <u>will not</u> infringe a copyright of other persons, institutions or organizations. Author(s):

		(Last Name, First Name, Affiliation)	
Correspondence	Address:		
Phone and e-mai	l:		
	(Signature)		(Date)

XIV

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2023

ВИДАВНИЧА ЕТИКА

ТА ЗАПОБІГАННЯ НЕСУМЛІННІЙ ПРАКТИЦІ ПУБЛІКАЦІЙ

Редакційна колегія збірника наукових праць «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» дотримується етичних норм, прийнятих міжнародним науковим співтовариством, і робить усе для запобігання будь-яким порушенням їх. У своїй діяльності редакція спирається на рекомендації Комітету з етики наукових публікацій (http://publicationethics.org).

Обов'язки редакції

- Всі представлені статті рецензуються експертами в даній області.
- Під час розгляду статті враховуються її відповідність предметній області, обґрунтованість, значимість, ориґінальність, читабельність і мова (правопис).
- За результатами рецензування стаття може бути прийнята до опублікування без доробки, прийнята з доробкою або відхилена.
- Відхилені статті повторно не рецензуються.
- Статті можуть бути відхилені без рецензії, якщо вони очевидним чином не підходять для публікації.
- Редакція ухвалює рішення щодо публікації, керуючись політикою збірника, з урахуванням діючого законодавства в області авторського права.
- Не допускається до публікації інформація, якщо є достатньо підстав уважати, що вона є плаґіятом.

За наявности яких-небудь конфліктів інтересів (фінансових, академічних, особистих) всі учасники процесу рецензування повинні сповістити про це редколеґії. Всі спірні питання розглядаються на засіданні редколеґії.

Прийняті до опублікування статті розміщаються у відкритому доступі на сайті збірника; авторські права зберігаються за авторами.

Етичні принципи в діяльності рецензентів

- Рецензенти оцінюють статті за їхнім вмістом, безвідносно до національности, статі, сексуальної орієнтації, релігійних переконань, етнічної приналежности або політичних переконань авторів.
- Співробітники редакції не повинні повідомляти яку-небудь інформацію про статті, що надійшли, особам, які не є рецензентами, авторами, співробітниками редакції та видавництва.
- Рецензування повинне бути проведено об'єктивно. Персональна критика автора неприпустима. Рецензенти зобов'язані обґрунтовувати свою точку зору чітко й об'єктивно.
- Рецензування допомагає видавцеві приймати рішення та за допомогою співробітництва з рецензентами й авторами поліпцити статтю.
- Матеріяли, отримані для рецензії, є конфіденційними документами та рецензуються анонімно.
- Рецензент також зобов'язаний звертати увагу редактора на істотну або часткову подібність представленої статті з якою-небудь іншою роботою, з якою рецензент безпосередньо знайомий.

Принципи, якими повинні керуватися автори наукових публікацій

- Автори статей повинні надавати точний звіт про виконану роботу й об'єктивне обговорення її значимости.
- Автори статті повинні надавати достовірні результати проведеного огляду й аналізи досліджень. Свідомо помилкові або сфальсифіковані твердження неприйнятні.
- Стаття повинна містити достатню кількість інформації для перевірки та повторення експериментів або розрахунків іншими дослідниками. Шахрайські або свідомо неправдиві заяви прирівнюються до неетичного поводження і є неприйнятними.
- Автори можуть надавати оригінальні реґулярні й оглядові роботи. За використання текстової або графічної інформації, отриманої з робіт інших осіб, обов'язково необхідні посилання на відповідні публікації або письмовий дозвіл їхніх авторів.
- Подача статті більш ніж в один журнал розцінюється як неетичне поводження і є неприйнятною.
- Авторство повинне бути обмежене тими, хто зробив значний внесок у концепцію, розробку, виконання або інтерпретацію заявленого дослідження.
- Джерела фінансової підтримки дослідження, що публікується, можуть бути зазначені.

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2023

XV

PUBLICATION ETHICS

AND MALPRACTICE STATEMENT

The Editorial Board of the Collected Scientific Transactions 'Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii' (i.e., 'Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies') follows ethics norms accepted by international scientific community and makes every endeavour to prevent any infringements of the norms. The Editorial Board follows the guidelines of the Committee on Publication Ethics (http://publicationethics.org).

Duties of Editors

- All submitted papers are subject to strict peer-review process by reviewers that are experts in the area of the particular paper.
- The factors, which are taken into account in reviewing process, are relevance, soundness, significance, originality, readability, and quality of language.
- The possible decisions include acceptance, acceptance with revisions, or rejection.
- If authors are encouraged to revise and resubmit a submission, there is no guarantee that the revised submission will be accepted.
- Rejected articles will not be re-reviewed.
- Articles may be rejected without review, if they are obviously not suitable for publication.
- The paper acceptance is constrained by such legal requirements as shall then be in force regarding libel, copyright infringement, and plagiarism.

When a conflict of interests arising, all the participants of reviewing process should inform the Editorial Board. All the contentions questions are considered in the Board meeting.

The accepted papers are allocated in open access on the journal site; copyrights reserved.

Duties of Reviewers

- The reviewers evaluate manuscripts for their intellectual content without regard to race, gender, sexual orientation, religious belief, ethnic origin, citizenship, or political philosophy of the authors.
- The staff must not disclose any information about a submitted manuscript to anyone other than the corresponding author, reviewers, other editorial advisers, and the Publisher, as appropriate.
- Reviews should be conducted objectively. Personal criticism of the author is inappropriate. Referees should express their views clearly with supporting arguments.
- Peer review assists the Publisher in making editorial decisions and through the editorial communications with the experts from the scientific board and the author may assist the author in improving the paper.
- Manuscripts received for review are treated as confidential documents and are reviewed by anonymous staff.
- A reviewer should also call to the Publisher's attention any substantial similarity or overlap between the manuscript under consideration and any other published paper of which they have personal knowledge.

Duties of Authors

- Authors of contributions and studies research should present an accurate account of the work performed as well as an objective discussion of its significance.
- A paper should contain sufficient details and references to permit others to replicate the work. Fraudulent or knowingly inaccurate statements constitute unethical behaviour and are unacceptable.
- The authors should ensure that they have written original regular or entirely review works, if the authors have used the work and/or words of others that this has been obligatory and appropriately cited or quoted.
- Submitting the same manuscript to more than one publication concurrently constitutes unethical publishing behaviour and is unacceptable.
- Authorship should be limited to those who have made a significant contribution to the conception, design, execution, or interpretation of the reported study.
- Sources of financial support for the reported results can be specified.

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2023

XVI

PACS numbers: 42.40.Ht, 42.50.Wk, 65.60.+a, 68.35.bj, 78.20.Nv, 85.60.Bt

Моделювання електростатичного зображення в плівках фоточутливих аморфних молекулярних напівпровідників

М. А. Заболотний¹, Л. І. Асламова¹, Є. М. Бобошко^{2,4}, Д. О. Гринько², А. А. Колесніченко², Д. С. Леонов², Р. В. Литвин^{2,3}, М. М. Петришин⁴, Н. В. Мініцька^{2,4}, М. Ю. Барабаш^{2,4,5}

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64, 01033 Київ, Україна ²Технічний центр НАН України, вул. Покровська, 13. 04070 Київ, Україна ³Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, вул. Омеляна Пріцака, 3, 03142 Київ, Україна ⁴Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», вул. Політехнічна, 35, корпус 9, 03056 Київ, Україна 5Інститут газу НАН України, вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна

Створення матеріялів у наномасштабі, зокрема організація процесів упорядкування нанооб'єктів за допомогою темплатів, є одним із основних напрямів розвитку фізичного матеріялознавства та сучасних нанотехнологій. Темплат є інструментом для організації у просторі та часі фізикохемічних процесів структурування нанооб'єктів на його поверхні за рахунок близькопольового взаємочину. В роботі досліджено механізми утворення прихованого електростатичного зображення аморфних молекулярних напівпровідників (АМН). Темплатні інструменти молекулярної та інтеґральної електроніки спрямовують процеси самоорганізації речовини, спричиняють її структурування після нанесення на поверхню темплату. Це уможливлює формувати об'єкти із певною молекулярною організацією та топологією. Вивчено механізми накопичення заряду в АМН. Проаналізовано модель Пула-Френкеля, який передбачає делокалізацію електричного заряду з визволенням із центру захвату, з використанням зонного моделю.

477

478 М. А. ЗАБОЛОТНИЙ, М. Ю. БАРАБАШ, Л. І. АСЛАМОВА та ін.

Creation of nanoscale materials, in particular, the organization of the processes of ordering of the nanoobjects using templates, is one of the main directions of physical materials science and modern-nanotechnologies' development. The template is a tool for organizing of the physical and chemical processes of structuring of nanoobjects in space and time on its surface due to the near-field interaction. The formation mechanisms of hidden electrostatic image of amorphous molecular semiconductors (AMS) are studied in the work. Template tools of molecular and integrated electronics operate the processes of matter self-organization, control of its structuring after applying on the template surface. This allows obtaining of the objects with a certain molecular organization and topology. The mechanisms of charge accumulation in AMS are studied. The Poole–Frenkel model, which predicts the delocalization of the electric charge released from the capture centre, is analysed with the use of a zone model.

Ключові слова: темплати, рельєф, фоточутливість, електрофізичні властивості, електричний заряд.

Key words: templates, relief, photosensitivity, electrophysical properties, electric charge.

(Отримано 22 лютого 2023 р.; після доопрацювання — 31 липня 2023 р.)

1. ВСТУП

Створення високоякісних темплатів на основі органічних термопластичних середовищ можливе тільки з використанням речовин, які задовольняють цілій низці умов, а саме: високій фоточутливості, низькій темновій провідності, значній термостійкості, високій здатності утворювати ізопланарні плівки, високій деформаційній здатності [1]. Таку сукупність властивостей мають аморфні молекулярні напівпровідники (АМН), а саме, карбазолвмісні сполуки полі-*N*-вінілкарбазол і полі-*N*-пропілкарбазол (ПВК, поліепоксіпропілкарбазол (ПЕПК), доповані різними сенсибілізаторами). Використання зазначених властивостей уможливлює створювати в таких середовищах потенціяльний електростатичний рельєф, під дією якого може як формуватися геометричний просторовий рельєф вільної поверхні плівок за рахунок її деформування, так і реалізуватися просторово неоднорідне осадження речовини із газової фази.

У таких реєструвальних системах сторонні сили прихованого зображення, які деформують шар аморфного молекулярного напівпровідника, частіш за все мають електричне походження, що забезпечує можливість досягнення їхньої найбільшої величини. Це практичне застосування стимулює дослідження властивостей електрично заряджених шарів карбазолвмісних матеріялів. Особливо це відноситься до дослідження товщинного розподілу електричного заряду, що визначає інформаційні властивості шару молекулярного напівпровідника.

2. ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АМОРФНИХ МОЛЕКУЛЯРНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ

Електрофізичні властивості АМН стали об'єктом досліджень після роботи Хогла [2], який експериментально довів можливість сенсибілізації фотопровідних ПВК барвниками й електронноакцепторними добавками флюоренового ряду. Цей результат дав змогу розглядати АМН ПВК в якості матеріялу для створення фоточутливих середовищ в електрофотографії, фазовій рельєфографії. Пізніше Пе [3] встановив, що, на відміну від молекулярних кристалів, в АМН області полів з напруженістю, що перевищує 10^7 В/м, транспорт носіїв електричного заряду відбувався без захвату їх на глибокі рівні. Цей результат виявився справедливим для багатьох АМН. У результаті експериментальних досліджень шарів АМН було встановлено, що провідність у ПВК носить дірковий характер. Визначено, що величина рухливости носіїв електричного заряду виявилася дуже малою та сильно залежною від величини напружености зовнішнього електричного поля. Встановлено [3], що температурна та польові залежності рухливости µ описуються виразом:

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{W_0 - \beta_{PF}\sqrt{E}}{k_b T_{e\phi}}\right),\tag{1}$$

де $T_{\rm eo}^{-1} = T_0^{-1} - T^{-1}$, W_0 — енергія активації, μ_0 — постійна, яка залежить від складу АМН, k_B — Больцманнова стала, T_0 — температура, яка відповідає точці перетину залежности $\ln\mu(T^{-1})$ за різних значень напружености зовнішнього поля E, β_{PF} — стала Пула-Френкеля.

Вираз (1) подібний до залежности електропровідности від поля, яка передбачена моделем Пула-Френкеля. Близькою до розрахованого з теорії значення була також і експериментально виміряна величина β_{PF} . Однак, не дивлячись на добру відповідність експериментальних даних і передбачень моделю Пула-Френкеля, використання останнього для пояснення механізму електропровідности в ПВК було ускладнене за наступними двома обставинами [3, 4]. 1) Модель Пула-Френкеля передбачає делокалізацію електричного заряду з визволенням із центру захвату та використанням зонного моделю. Мінімально допустиме значення рухливости для застосування зонного моделю має бути порядку 10^{-5} м²/Вс. Визначене значення рухливостей складало 10^{-7} – 10^{-13} м²/Вс. 2) Для використання моделю Пула-Френкеля до опису транспорту носіїв струму крізь шари АМН типу ПВК необхідно, щоб у середовищах була більша густина електрично заряджених центрів, по яких має проходити транспорт носіїв заряду. Наявність таких центрів важко обґрунтувати в таких молекулярних системах. Це неузгодження усувається результатом, згідно з яким ефект, аналогічний ефекту Пула-Френкеля, може спостерігатися і для нейтральних пасток. Джилл [5] також експериментально довів стрибковий характер транспорту носіїв струму крізь шар ПВК. За Джиллом рухливість за стрибкового механізму транспорту пов'язана із середньою стрибковою віддаллю співвідношенням

$$\mu \propto rac{e}{k_B T} v R^2 \exp \left(-2rac{R}{\lambda} - rac{W_0}{k_B T}
ight),$$
 (2)

де v — частота спроб стрибка, *R* — середня стрибкова віддаль.

Для визначення R виходили [3] з того, що сенсибілізовану тринітрофлюоренонну (ТНФ) плівку ПВК можна розглядати, як складену з трьох компонентів: 1) молекул полівінілкарбазолу; 2) вільних молекул ТНФ; 3) комплектів з переносом заряду. Крім цього, враховувався та використовувався той факт, що в таких АМН перенос дірок відбувається між молекулами, що не входять до складу комплексу з переносом заряду, а перенос електронів між вільними молекулами ТНФ і комплексами з переносом заряду. Таким чином, визначення R зводилося до визначення густин відповідних компонентів. Експериментально визначена залежність $\ln(\mu/R^2) - R$ добре узгоджується [3] зі співвідношенням (2), що свідчить про стрибковий характер переносу носіїв заряду. Враховуючи, що експоненційне зменшення рухливости з віддаллю визначається зменшенням перекриття хвильових функцій сусідніх станів, то танґенс кута нахилу залежности $\ln(\mu/R^2) - R$ визначає ступінь локалізації носіїв струму в АМН. Для ПВК ця величина була порядку 10⁻¹⁰ м. Відмітимо, що ступінь локалізації станів, тобто швидкість затухання хвильових функцій носіїв заряду, визначає особливості механізму стрибкової провідности. Так, у випадку сильного перекриття хвильових функцій сусідніх станів є значна ймовірність тунельного переходу носіїв заряду по цих станах. Провідність у цьому випадку сильно залежить від величини напружености електричного поля та не залежить від температури. Якщо ж ступінь перекриття хвильових функцій мала, то перенос носіїв заряду можливий тільки за рахунок термічно збуджених носіїв заряду. У цьому випадку стрибкова провідність істотно залежить від температури АМН. Для визначення відносних внесків поверхневого й об'ємного механізмів ґенерації носіїв струму враховували, що за високих значень напружености зовнішнього електричного поля у ПВК відсутній захват на глибокі пастки. У цьому випадку швидкість зміни потенціялу поверхні шару dV/dt визначається швидкістю ґенерації носіїв G. За такої умови dV/dt описується наступними уявленнями [6–10]:

— за поверхневої ґенерації носіїв струму з ефективністю ґенерації $G_{\!\scriptscriptstyle s}$

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{e}{\varepsilon\varepsilon_0} G_s d ; \qquad (3)$$

— за об'ємної ґенерації з ефективністю ґенерації G_v

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{e}{\varepsilon\varepsilon_0} G_V d^2.$$
 (4)

У результаті експериментальних досліджень було встановлено наступне.

1. За позитивного потенціялу вільної поверхні шару АМН відносно металевої підкладинки, на яку її нанесено, величина dV_{r-1} . . .

 $\frac{dV}{dt}d^{-1}$ не залежить від товщини шару. На підставі цих даних

був зроблений висновок, що спад потенціялу у цьому випадку зумовлений інжекцією дірок з поверхні в об'єм шару ПВК.

2. За неґативно зарядженої вільної поверхні шару АМН велиdV . .

чина $\frac{dV}{dt}d^{-1}$ також не залежить від товщини шару, якщо шар

АМН розташований безпосередньо на металізованій струмопровідній підкладинці. Якщо між шаром ПОН (ПВК) та металізованою основою знаходилася діелектрична плівка, то, незалежно від

товщини шару ПВК, виконувалося співвідношення $\frac{dV}{dt}d^{-2}$.

Відповідно, на підставі аналізи цих результатів був зроблений висновок про наявність поверхневої й об'ємної ґенерацій носіїв струму. Близькі й аналогічні результати було одержано і у дослідженні поліепоксипропілкарбазолу.

Плівки ПВК з електронно-акцепторними сенсибілізаторами мають значну електрофотографічну втомленість, яка проявляється у зменшенні граничного потенціялу зарядки поверхні шару після циклу зарядка-освітлення та в зменшенні швидкости спаду потенціялу на світлі. Показано, що в плівках ПВК накопичується електричний заряд, величина якого залежить від прикладеного напруження.

Перераховані результати корисні та можуть бути застосовані в якості підґрунтя для побудови фізичного моделю зарядженореєструвального середовища. Однак необхідні додаткові дослідження, зокрема кінетики струму та вольт-амперних характеристик шарів ПВК (ПЕПК) з метою уточнення механізму ґенерації носіїв заряду, а також накопичення об'ємного заряду та його розподілу усередині реєструвального шару АМН.

У експериментальному дослідженні поставлених питань зразки для досліджень готували поливом з розчину ПВК у толуолі та композиції ПВК з сенсибілізатором ТНФ і пластифікатором, стабілізованим каніфоллю, на скляні підкладинки. Контактувальна з АМН поверхня скла була металізованою за допомогою напорошення на неї тонкого шару SnO_2 .

3. МЕХАНІЗМИ НАКОПИЧЕННЯ ЗАРЯДУ В АМН

Міряння кінетики струмів зарядки, розрядки та вольт-амперних характеристик проводили у коронаторі з керувальною сіткою. Характерною особливістю перехідних струмів зарядки шарів ПВК у коронному розряді є наявність двох постійних часу процесу. Початковий імпульс зарядного струму зумовлений зарядкою геометричної ємности плівки, про що свідчать результати вимірювання ємности плівки, одержані з дослідження залежности заряду Q, який накопичується шаром, від потенціялу поверхні плівки V. Залежність Q(V) представляє пряму лінію (за точности мірянь у $\cong 10\%$) з танґенсом кута нахилу, який дорівнює розрахунковій величині ємности плівки для плаского конденсатора. Лінійна залежність Q(V) спостерігається і при розрядних процесах. Однак у цьому випадку нахил її зменшується зі збільшенням часу розрядки та з наближенням до граничного потенціялу поверхні плівки, тобто коли з'являються значні крізні струми.

Слідом за імпульсом зарядного струму спостерігається повільно спадний струм. Кінетику цього струму наведено на рис. 1. Відмітимо, що тривало спадні струми (криві 2–3) пов'язані з процесом накопичення просторового заряду, інжектованого усередину плівки, що припиняється у момент встановлення стаціонарного крізного струму, який визначається електропровідністю АМН за даного потенціялу поверхні плівки. Зміна характеру кінетики струмів зарядки від спаду до росту та різкий ріст величини крізного струму зі збільшенням прикладеного напруження вище деякого критичного значення пов'язані з нелінійністю електропровідности плівок ПВК, що добре видно з вольт-амперних характеристик процесу розрядки.

Для детального дослідження накопичення заряду в шарах ПВК був використаний метод термостимульованих струмів. На рисунку 2 наведено типові спектри струмів термостимульованого розряду зарядженої позитивним поверхневим зарядом плівки ПВК із $d = 3,5 \cdot 10^{-6}$ м. Швидкість зростання температури складала



Рис. 1. Кінетика перехідного струму за позитивного потенціялу зарядної електроди АМН–ПВК; вісь ординат суцільних кривих розташовано внизу, штрихових — зверху (графіки 1 одержано за V = 155 B, 2 — за V = 200 B; 3 — за V = 355 B).¹



Рис. 2. Струм термостимульованої деполяризації шару ПВК; криву 1 одержано за потенціялу поверхні у 170 В, криву 2 - 370 В).²

$5 \cdot 10^{-2}$ K/c.

На спектрах термостимульованого розряду можна виділити три характерних максимуми: «a», «b», «b». Відповідно, для полярних АМН піки струмів «b» та «b» зумовлено поляризацією диполів за нагрівання середовища в електричному полі, що створюється поверхневим електричним зарядом і релаксацією самого поверхневого заряду за рахунок омічної провідности. Пік «a» на рисунку 2 можна пояснити деполяризацією орієнтованих за кімнатної температури в полі поверхневого заряду диполів молекул. Як показали дослідження термостимульованого розряду, за варіювання вихідних умов зарядки величина піків «a» збільшується зі збільшенням часу зарядки та стає максимальною у момент часу, який відповідає максимумам на кривих кінетики зарядки. Подібний пік струму з максимумом за T = 323 К з'являється через термостимульовану деполяризацію поляризованих за T = 293К плівок ПВК з блокувальними контактами. Інші піки за цих умов міряння відсутні. Тому максимуми на кривих кінетики струму зарядки можна зумовити дипольною поляризацією плівок ПВК у полі поверхневого заряду.

Наявність в об'ємі плівок ПВК просторового заряду визначається мірянням термостимульованого розряду тривало заряджених до нульового значення потенціялу поверхонь плівок [10].

На рисунку 2, в наведено спектер струмів термостимульованої розрядки плівки. Вид спектру є подібним спектрам розрядки позитивних поверхневих зарядів. Ріжниця складається в появі піку від'ємної полярности за піком релаксації позитивного заряду. Поява цього піку зумовлюється релаксацією неґативного поверхневого заряду, що екранує у вихідних умовах після розрядки поле інжектованого позитивного об'ємного заряду. Відмічені раніше особливості кінетики струмів зарядки шару ПВК, що характеризуються переносом і накопиченням інжектованого в об'єм заряду, властиві описаному в літературі естафетному механізму транспорту носіїв крізь високоомні шари. Відповідно до теорії цього механізму, інжектований у шар електричний заряд переноситься по пастках, які розташовані в забороненій зоні, і накопичується у приймальному контакті, де є бар'єр, який ускладнює вихід носіям заряду. Наявність такого бар'єру в системах ПВК-SnO₂ реєструвалась експериментально. За такого підходу накопичений поблизу приймальної електроди заряд Q визначався наступним співвідношенням:

$$Q = VC_K - \sqrt{C_K d^3 \frac{J}{d_K \mu}}, \qquad (5)$$

де C_{κ} — ємність контакту, d_{κ} — товщина контакту, J — струм, який тече у зразку.

На рисунку 3 наведено експериментальні залежності величини накопиченого заряду в об'ємі плівки ПВК від часу розрядки (криві 1–3) та від кореня квадратного від величини струму, який тече крізь плівку (криві 4–6) для трьох значень позитивного потенціялу поверхні. По експериментальній залежності $Q(\sqrt{J})$ з використанням виразу (5) можна розрахувати область переважної локалізації об'ємного заряду.

З теорії [11] слідує, що накопичення об'ємного заряду має приводити до перерозподілу напружень електричного поля в об'ємі шару та до пониження енергетичного бар'єру біля контакту, що, в свою чергу, має викликати збільшення струму витоку. Останнє реєструється експериментально (рис. 4). Для малих часів зарядки, коли залежність Q(V) є лінійною з танґенсом кута нахилу, що дорівнює геометричній ємності плівки, заряджений зразок може розглядатися як подвійний заряджений шар із зарядом екранування, який розташований у металізованому шарі.

Коли тривалість зарядки більше часу зарядки геометричної ємности зразка і за значних крізних струмах, внаслідок накопичення об'ємного заряду відбувається перерозподіл електричного заряду між поверхнею й об'ємом. Поле пондеромоторних сил об'ємного заряду може бути замінено еквівалентним за дією від-



Рис. 3. Залежності величини накопиченого об'ємного заряду від часу прикладеного напруження (1, 2, 3) та величини накопиченого об'ємного заряду від \sqrt{I} (I — струм крізь зразок) за різних значень потенціялу поверхні шару АМН (лінію 4 одержано за V = 50 В, 5 — 90 В, 6 — 135 В); $d = 4,5 \cdot 10^{-6}$ м.³



Рис. 4. Залежність кореня квадратного з дифракційної ефективности від експозиції для ділянки шару з розрядкою поверхні (крива 1) і без неї (крива 2).⁴

повідним полем поверхневих сил. Із запропонованого моделю випливає, що накопичення об'ємного заряду приводить до зменшення швидкости фотоґенерації носіїв заряду й їхньої рухливости та, відповідно, і фоточутливости середовища.

4. МОДЕЛЬ ПРИХОВАНОГО ЗОБРАЖЕННЯ

Розглянуті вище дослідження уможливлюють запропонувати модель прихованого зображення, яке виникає в заряджених реєструвальних середовищах на основі АМН під час реєстрації оптичних голограм. Тоді у площині голограми інтенсивність світла Iмодульована за гармонічним законом $I = I_0 (1 + m_0 \cos(Kx))$, що приводить до модуляції за аналогічним законом об'ємного

$$\rho(x,y) = \rho_0 \left(1 + m_1 \cos(Kx)\right) \left(1 + m_3 \exp\left(-\frac{\left(y - y_d\right)^2}{\Delta_z}\right)\right)$$
(7)

та поверхневого зарядів [10]

$$\sigma(x) = \sigma_0 \left(1 - m_2 \cos(Kx) \right), \tag{8}$$

де K — просторова частота модуляції світла та зарядів, m_i — амплітуди модуляції відповідних величин, y_d — ефективна глибина локалізації об'ємного заряду, Δ_z — дисперсія розподілу об'ємного заряду. Вісь 0x розташовано на вільній межі шару АМН, вісь 0yє перпендикулярною шару. Розрахунок силового поля для запропонованого розподілу об'ємного та поверхневого зарядів дає наступні вирази для поверхневих ($P_{\rm H,T}$) та об'ємних ($F_{\rm H,T}$) сил, нормальних і танґенційних складових відповідно.

Для визначення діючих на шар поверхневих і об'ємних пондеромоторних сил, які задаються встановленим розподілом електричних зарядів, треба знайти поле потенціялів усередині та зовні плівки, що можна зробити за допомогою системи рівнянь:

$$\Delta \varphi_1 = -\frac{\rho_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_1} \Big[1 + m_1 \cos(Kx) \Big] \Bigg[1 + m_3 \exp\left(-\frac{\left(y - y_d\right)^2}{\Delta_z}\right) \Bigg], \qquad (9)$$

$$\Delta \varphi_2 = \mathbf{0} , \qquad (10)$$

$$\varepsilon_0 \left[\varepsilon_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial y} / y = 0 - \varepsilon_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial y} / y = 0 \right] = \sigma_0 \left[1 - m_2 \cos(Kx) \right], \quad (11)$$

$$\frac{\phi_1}{y} = -d = 0$$
, (13)

$$\varphi_2 \to \operatorname{const} / y \to \infty$$
(14)

Рішення задачі (9)–(14) визначають вектори об'ємних \overline{F} та поверхневих \overline{P} сил, яких прикладено до шару АМН за його використання в якості реєструвального середовища, за допомогою наступних співвідношень:

$$\overline{F}(x,y) = -\rho_0 \left(1 + m_1 \cos(Kx)\right) \left(1 + m_3 \exp\left(-\frac{\left(y - y_d\right)^2}{\Delta_z}\right)\right) \overline{\nabla} \phi_1, \quad (15)$$

$$\overline{P} = -\frac{1}{2} \sigma_0 \left(1 - m_2 \cos(Kx)\right) \left(\frac{\overline{\nabla} \phi_1}{y} = 0 - \frac{\overline{\nabla} \phi_2}{y} = 0\right) + \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{2\varepsilon_0} \overline{n} \left(\frac{\overline{\nabla} \phi_1}{y} = 0 + \frac{\overline{\nabla} \phi_2}{y} = 0\right), \quad (16)$$

де n — вектор нормалі до вільної поверхні шару, ε_1 — діелектрична проникність шару АМН, ε_1 — діелектрична проникність контактувального з ним середовища. Співвідношення (9)–(16) задають наступні уявлення для поверхневих та об'ємних пондеромоторних сил прихованого зображення:

$$P_{H} = P_{H}^{(0)} + P_{H}^{(1)} \cos(Kx) + P_{H}^{(2)} \cos(2Kx), \qquad (17)$$

$$P_{H}^{(0)} = -\frac{\sigma_{0}}{2\varepsilon_{0}\varepsilon_{1}} \left[\sigma_{0} - \frac{m_{2}}{2} \left(S_{2}(Kd) - S_{1}(Kd) \right) \right] - \frac{\varepsilon_{1} - \varepsilon_{2}}{4\varepsilon_{1}^{2}\varepsilon_{0}} S_{1} \left(Kd \right) \left[S_{1}(Kd) - S_{2}(Kd) \right],$$
(18)

$$P_{H}^{(1)} = \frac{\sigma_{0}}{2\varepsilon_{0}\varepsilon_{1}} \left(m_{2}\sigma_{0} + S_{2}(Kd) - S_{1}(Kd) \right) - \frac{\varepsilon_{2} - \varepsilon_{1}}{2\varepsilon_{0}\varepsilon_{1}^{2}} \sigma_{0}S_{1}(Kd), \quad (19)$$

$$P_{H}^{(2)} = \frac{\sigma_{0}}{4\varepsilon_{0}\varepsilon_{2}} m_{2} \left[S_{2}(Kd) - S_{1}(Kd) \right] - \frac{\varepsilon_{1} - \varepsilon_{2}}{4\varepsilon_{0}\varepsilon_{1}^{2}} S_{1}(Kd) \left[S_{1}(Kd) + S_{2}(Kd) \right], (20)$$

$$P_T = P_T^{(1)} \sin(Kx) + P_T^{(2)} \sin(2Kx), \qquad (21)$$

$$P_T^{(1)} = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_1} \sigma_0 S_1(Kd) , \qquad (22)$$

$$P_T^{(2)} = -m_2 P_T^{(1)} / 2 , \qquad (23)$$

$$F_{H} = F_{H}^{(0)} + F_{H}^{(1)} \cos(Kx) + F_{H}^{(2)} \cos(2Kx), \qquad (24)$$

$$F_{H}^{(0)} = -\frac{\rho_{0}}{\varepsilon_{0}\varepsilon_{1}} \left[1 + m_{3} \exp\left(-\frac{\left(y - y_{d}\right)^{2}}{\Delta}\right) \right] \times \left[\sigma_{0} - \rho_{0} \int_{0}^{d} \left(1 + m_{3} \exp\left(-\frac{\left(y - y_{d}\right)^{2}}{\Delta}\right) \right] dy + \frac{1}{2} m_{1} S_{2}(Ky) \right],$$
(25)

$$egin{aligned} & \left[\sigma_0 -
ho_0 \int _y \left[1 + m_3 \exp \left[- rac{(y - y_d)}{\Delta}
ight]
ight] dy + rac{1}{2} m_1 S_2(Ky)
ight], \ & F_H^{(1)} = - rac{
ho_0 m_1}{arepsilon_0 arepsilon_1} \left[1 + m_3 \exp \left(- rac{(y - y_d)^2}{\Delta}
ight)
ight] imes \end{aligned}$$

$$\times \left[\sigma_0 - \rho_0 \int_y^d \left(1 + m_3 \exp\left(-\frac{\left(y - y_d\right)^2}{\Delta}\right)\right) dy + \frac{1}{2}m_1 S_2(Ky)\right], \quad (26)$$

$$F_{H}^{(1)} = -\frac{\rho_0 m_1}{2\varepsilon_0 \varepsilon_1} \left[1 + m_3 \exp\left(-\frac{\left(y - y_d\right)^2}{\Delta}\right) \right] S_2(Ky), \quad (27)$$

$$F_{T} = F_{T}^{(1)} \sin(Kx) + F_{T}^{(2)} \sin(2Rx), \qquad (28)$$

$$F_T^{(1)} = \frac{\rho_0}{2\varepsilon_0\varepsilon_1} \left[1 + m_3 \exp\left(-\frac{\left(y - y_d\right)^2}{\Delta}\right) \right] S_1(Ky), \qquad (29)$$

$$F_T^{(2)} = m_1 F_T^{(1)} / 2.$$
 (30)

Тут використано наступні позначення:

$$S_{1}(Ky) = \operatorname{sh}(Ky)Z(Kd) - m_{1}B_{1}(Ky), \qquad (31)$$

$$Z(Kd) = -\varepsilon_1 m_2 \sigma_0 + \left[\varepsilon_2 B_1(Kd) + \varepsilon_1 B_2(Kd)\right], \qquad (32)$$

$$B_{1}(Ky) = \frac{\rho_{0}}{2} \exp(Ky) \int_{0}^{y} \exp(-Ky) \left[1 + m_{3} \exp\left(-\frac{(y - y_{d})^{2}}{\Delta}\right) \right] dy - \frac{\rho_{0}}{2} \exp(-Ky) \int_{0}^{y} \exp(Ky) \left[1 + m_{3} \exp\left(-\frac{(y - y_{d})^{2}}{\Delta}\right) \right] dy,$$
(33)

$$B_2(Ky) = dB_1(Ky)/d(Ky)$$
, (34)

$$S_2(Ky) = dS_1(Ky)/d(Ky)$$
. (35)

Для експериментальної перевірки вибору запропонованого мо-

делю джерела пондеромоторних сил обмежимося областю просторових частот Kd > 2, де роль танґенційних складових сил у формуванні рельєфу на вільній поверхні деформованого реєструвального шару є незначною. У цьому випадку в області достатньо великих часів прояву прихованого зображення амплітуда рельєфу hможе бути записана у наступному вигляді:

$$h = \left\{ \frac{1}{2\eta K} \frac{0,5 \operatorname{sh}(2Kd) - Kd}{\operatorname{ch}^{2}(Kd) + (Kd)^{2}} \left[\frac{\sigma_{0}}{2\varepsilon_{0}\varepsilon_{1}} \left(m_{2}\sigma_{0} + S_{2}(Kd) + S_{1}(Kd) \right) - \frac{\varepsilon_{1} - \varepsilon_{2}}{2\varepsilon_{0}\varepsilon_{1}^{2}} \sigma_{0}S_{1}(Kd) \right] + \frac{d}{\eta} \int_{0}^{d} D(Kd,y)F_{H}^{(1)}dy \right\} \frac{\exp\left(-\frac{t}{\tau_{m}}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\rho}}\right)}{\tau_{\rho}^{-1} - \tau_{m}^{-1}}.$$
 (36)

Тут

$$D(Kd, y) = [Kysh(Ky)Kdch(Kd)] - [Kdsh(Kd) + ch(kd)] \times \\ \times [Kych(Ky) - sh(Ky)] \{2Kd[sh^{2}(Kd) + (Kd)^{2}]\}^{-1},$$
(37)

де η — динамічна в'язкість речовини, τ_m , τ_p — характерні часи релаксації амплітуди рельєфу та пондеромоторних сил відповідно. У (36) перший доданок у фіґурних дужках описує внесок поверхневої складової сили h_{π} , а другий доданок — об'ємної h_{o6} .

У випадку незначних часів експонування під впливом електричного заряду, локалізованого на глибині y_d , утворенням рельєфу на вільній поверхні шару АМН можна нехтувати. Тоді, як випливає з (36), за виконання умови $Kd \ge 2$ [10–12]:

$$h_{\pi} \approx \frac{\sigma_0 \left(\sigma_0 m_2 + \rho_0 m_1 d\right)}{2\eta \varepsilon_0 \left(\varepsilon_1 + \varepsilon_2\right)} \frac{\exp\left(-\frac{t}{\tau_m}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_\rho}\right)}{\tau_{\rho}^{-1} - \tau_m^{-1}}, \quad (38)$$

$$h_{\rm of} \approx \frac{\sigma_0 \rho_0}{2\eta K \varepsilon_0} \left[\frac{2m_1}{\varepsilon_1} + \frac{3}{4} \frac{m_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right] \frac{\exp\left(-\frac{t}{\tau_m}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_\rho}\right)}{\tau_\rho^{-1} - \tau_m^{-1}}.$$
 (39)

Одержані вирази (38), (39) уможливлюють оцінити внесок поверхневої й об'ємної сил в процесі утворення рельєфу на поверхні реєструвального шару АМН і визначити умови, за яких необхідно враховувати об'ємні сили.

Аналізу зручно провести, використовуючи величини потенціялів, які створюються поверхневими й об'ємними зарядами відповідно: $V_{\sigma} = \sigma_0 d/\epsilon_0 \epsilon_1$, $V_{\rho} = \rho_0 d^2/2\epsilon_0 \epsilon_1$. Використавши ці позначення

та вирази (38), (39), можна одержати, що об'ємні сили необхідно враховувати, якщо виконується умова

$$\frac{m_2}{m_1} \le \frac{4,5V_{\rm p}}{V_{\rm o}Kd} \,. \tag{40}$$

За реєстрації голограм зміна потенціялу поверхні зазвичай не перевищує 10%. Тому можна вважати, що $V_{\rho} \leq 0, 1V_{\sigma}$. Тоді за $Kd \geq 2$ остання умова набуває такий вигляд:

$$\frac{m_2}{m_1} \le 0, 2$$
. (41)

У випадку більших значень $V_{
ho}$ об'ємні сили необхідно враховувати за будь-яких величин m_2/m_1 .

У тому випадку, коли під час експонування шару реєструвального середовища в його об'ємі накопичується заряд, то визначення умов, аналогічних співвідношенням (40), (41), ускладнюється. Завдяки невизначеності коефіцієнтів модуляції зарядів неможна розділити роль поверхневих та об'ємних сил в утворенні рельєфу на вільній поверхні АМН.

Для перевірки закономірностей утворення рельєфу за виконання співвідношень (40), (41) було проведено експериментальне дослідження. На зразках ПВК сенсибілізованого ТНФ було виділено дві ділянки, де відбувалася реєстрація голограм плаского хвильового фронту з різними експозиціями [13-15]. Причому візуалізація однієї з ділянок проводилася після розрядки поверхні в електроліті з наступною повторною зарядкою до V_{МАКС}. Голограму другої ділянки було візуалізовано після експонування одночасно з першою ділянкою. На рисунку 4 показано експериментально визначені залежності кореня квадратного з дифракційної ефективности ζ від експозиції для ділянки з розрядкою вільної поверхні та без неї. Величини $\sqrt{\zeta}$ відрізняються приблизно у два рази. Операція розрядки зразка в електроліті зберігає позитивний поверхневий заряд на вільній поверхні, яка екранує неґативний об'ємний заряд. Глибина модуляції та постійна складова заряду можуть бути визначені з рівности нулю потенціялу на вільній поверхні шару. Наступна зарядка поверхні до $V_{\rm MAKC}$ приводить до появи поверхневої густини заряду, що описується виразом $\sigma(x) = \sigma_0[1 + m^*\cos(Kx)]$. Для оцінки m^* припустимо, що зміна потенціялу поверхні за експонування визначається утворенням об'ємного заряду, величина якого не залежить від поперечної до шару координати. У цьому випадку $m^* \approx 0.2 m_{o}/(Kd)$. Для Kd = 3відношення коефіцієнтів модуляції $m^*/m_{
ho} = 0,07$, що уможливлює вважати, що величина геометричного рельсфу на поверхні плівки буде визначатися величиною поверхневого електричного заряду.

Вибране значення $V_{\rho} = 0, 1V_{\sigma}$ за 10%-модуляції потенціялу поверхні під дією світла внаслідок фотопровідности шару АМН значно завищено. Фотострум містить електронну та діркову складові. Площина під кривою електронної складової фотоструму для шару ПВК + ТНФ була в 2,5–3 рази менше. Таким чином, на підставі досліджень термостимульованих струмів у шарах АМН можна зробити висновок, що фізичним моделем зарядженого шару аморфного молекулярного напівпровідника може служити плаский об'ємно заряджений конденсатор. Глибина локалізації об'ємного заряду визначається властивостями АМН та енергією електричних частинок, які заряджають вільну поверхню шару.

5. ВИСНОВКИ

Синтеза нових аморфних молекулярних напівпровідників і з'ясування механізмів фотоґенерації та транспорту носіїв заряду уможливили оптимізувати фотопровідні тонкоплівкові реєструвальні матеріяли. Розробка новітніх методів голографічної та спекл-реєстрації оптичних образів об'єктів і розвиток автоматизованих систем керування зробили ефективним використання їх в електронній промисловості. Успіхи в моделюванні процесів фотоґенерації, транспорту носіїв заряду та течії термопластиків під дією поля сил електростатичного зображення уможливлюють одержувати прогнозований результат під час розробки нових електрофотографічних і фотопластичних систем.

В цілому одержані результати можуть бути застосовні й у технологіях електростатичних темплатів. Найефективнішим електростатичним темплатом можна вважати електретний, в якому фотоґенеровані та захоплені на глибокі пастки носії заряду мають достатньо велику концентрацію і зберігаються упродовж десятків діб. Тонкі однорідні шари таких фотопровідників у вигляді дво- чи трикомпонентних нанокомпозитів органіка-неорганіка можна ефективно виготовляти осадженням з газової фази.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

- 1. Е. Л. Александрова, Физика и техника полупроводников, **38**, № 10: 1153 (2004).
- H. Hoegl, J. Chem. Phys., 39, No. 3: 755 (1965); https://doi.org/10.1021/j100887a008
- 3. Damodar M. Pai, J. Chem. Phys., 52, Iss. 5: 2285 (1970); https://doi.org/10.1063/1.1673300
- 4. Н. А. Давиденко, М. А. Заболотный, А. А. Ищенко, Н. Г. Кувшинский, Н. П. Боролина, *Химия высоких энергий*, **38**, № 1: 16 (2004).
- 5. W. D. Gill, Journ. Appl. Physics, 43, Iss. 12: 5033 (1972);

492 М. А. ЗАБОЛОТНИЙ, М. Ю. БАРАБАШ, Л. І. АСЛАМОВА та ін.

https://doi.org/10.1063/1.1661065

- Ю. М. Барабаш, М. А. Заболотний, М. П. Куліш, В. М. Харкянен,
 О. П. Дмитренко, О. С. Кобус, Фіз. хім. твердого тіла, 10, № 2: 258 (2009).
- 7. Yu. M. Barabash, M. A. Zabolotny, and N. I. Sokolov, Semiconductors Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics, 2, No. 4: 51 (1999).
- Yu. Barabash, V. Kharkyanen, M. Kulish, O. Dmitrenko, M. Zabolotny, E. Kobus, and N. Sokolov, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, 5, вип. 2: 641 (2007).
- 9. Н. Г. Кувшинский, Н. Г. Находкин, М. А. Заболотный, В. М. Комко, Украинский физический журнал, 28, № 11: 1729 (1983).
- М. А. Заболотный, М. Ю. Барабаш, Д. А. Гринько, Ю. М. Барабаш,
 О. П. Дмитренко, Н. П. Кулиш, Полімерний журнал, 33, № 4: 361 (2011).
- 11. М. Ю. Барабаш, Д. О. Гринько, С. О. Сперкач, Формування наноструктур на темплатах випромінюванням із видимого діапазону (Київ: ІМФ НАНУ: 2015).
- М. А. Заболотный, М. Ю. Барабаш, Д. А. Гринько, Э. Л. Мартынчук, О. П. Дмитренко, Н. П. Кулиш, Полімерний журнал, 34, № 3: 298 (2012).
- M. Yu. Barabash, D. O. Grynko, S. O. Sperkach, O. I. Khovavko, A. V. Minitskyi, I. Yu. Trosnikova, E. V. Strativnov, and D. S. Filonenko, *Directed Self-Organisation of Nanostructures* (Vinnytsia: «Tvory» Publishing House: 2021).
- 14. M. Yu. Barabash, I. Yu. Trosnikova, D. S. Leonov, R. V. Litvin, Ya. V. Bashynskyi, and A. A. Kolesnichenko, *Наносистеми, наноматеріали*, *нанотехнології*, **19**, вип. 1: 13 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.01.013
- М. Ю. Барабаш, О. І. Ховавко, Я. В. Башинський, А. А. Колесніченко, А. Ю. Сезоненко, Р. В. Литвин, Є. Г. Биба, Школа-конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології» (СМФХТ—2021) (Водограй-Ужгород, Україна, 4-8 жовтня 2021 р.), с. 109-119.

REFERENCES

- 1. E. L. Aleksandrova, *Fizika i Tekhnika Poluprovod.*, **38**, No. 10: 1153 (2004) (in Russian).
- H. Hoegl, J. Chem. Phys., 39, No. 3: 755 (1965); https://doi.org/10.1021/j100887a008
- 3. Damodar M. Pai, J. Chem. Phys., 52: Iss. 5: 2285 (1970); https://doi.org/10.1063/1.1673300
- 4. N. A. Davidenko, M. A. Zabolotnyj, A. A. Ishhenko, N. G. Kuvshinskij, and N. P. Borolina, *Khimiya Vysokikh Ehnergiy*, **38**, No. 1: 16 (2004) (in Russian).
- 5. W. D. Gill, Journ. Appl. Physics, 43, Iss. 12: 5033 (1972); https://doi.org/10.1063/1.1661065
- Yu. M. Barabash, M. A. Zabolotnyi, M. P. Kulish, V. M. Kharkianen,
 O. P. Dmytrenko, and O. S. Kobus, *Fiz. Khim. Tverdoho Tila*, 10, No. 2: 258 (2009) (in Ukrainian).
- 7. Yu. M. Barabash, M. A. Zabolotny, and N. I. Sokolov, Semiconductors: Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics, 2, No. 4: 51 (1999).
- 8. Yu. Barabash, V. Kharkyanen, M. Kulish, O. Dmitrenko, M. Zabolotny, and E. Kobus, and N. Sokolov, *Nanosistemi*, *Nanomateriali*, *Nanotehnologii*, 5,

Iss. 2: 641 (2007).

- 9. N. G. Kuvshinskiy, N. G. Nakhodkin, M. A. Zabolotnyi, and V. M. Komko, *Ukrainskiy Fizychnyi Zhurnal*, **28**, No. 11: 1729 (1983) (in Russian).
- M. A. Zabolotnyi, M. Yu. Barabash, D. A. Grin'ko, Yu. M. Barabash,
 O. P. Dmitrenko, and N. P. Kulish, *Polimernyi Zhurnal*, 33, No. 4: 361 (2011) (in Russian).
- 11. M. Yu. Barabash, D. O. Hrynko, and S. O. Sperkach, Formuvannya Nanostruktur na Templatakh Vyprominyuvannyam iz Vydymoho Diapazonu (Kyiv: IMF NANU: 2015) (in Ukrainian).
- M. A. Zabolotnyj, M. Yu. Barabash, D. A. Grin'ko, E. L. Martynchuk, O. P. Dmitrenko, and N. P. Kulish, *Polimernyi Zhurnal*, 34, No. 3: 298 (2012) (in Russian).
- M. Yu. Barabash, D. O. Grynko, S. O. Sperkach, O. I. Khovavko, A. V. Minitskyi, I. Yu. Trosnikova, E. V. Strativnov, and D. S. Filonenko, *Directed Self-Organisation of Nanostructures* (Vinnytsia: «Tvoru» Publishing House: 2021).
- M. Yu. Barabash, I. Yu. Trosnikova, D. S. Leonov, R. V. Litvin, Ya. V. Bashynskyi, and A. A. Kolesnichenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 19, Iss. 1: 13 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.01.013
- M. Yu. Barabash, O. I. Khovavko, Ya. V. Bashynskyi, A. A. Kolesnichenko, A. Yu. Sezonenko, R. V. Lytvyn, and Ye. H. Byba, Shkola-Konferentsiya Molodykh Vchenykh 'Suchasne Materialoznavstvo: Fizyka, Khimiya, Tekhnologii' (SMFKHT-2021) (Vodohrai-Uzhhorod, Ukraine, 4-8 October, 2021), p. 109-119 (in Ukrainian).

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,

UA-01033 Kyiv, Ukraine

13, Pokrovs'ka Str.,

- ³I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Sciences, N.A.S. of Ukraine,
- 3, Omeljan Pritsak Str.,
- UA-03142 Kyiv Ukraine

⁴National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, 37, Beresteiskyi Ave.,

UA-03056 Kyiv, Ukraine

⁵The Gas Institute, N.A.S. of Ukraine,

39, Dehtiarivska Str.,

UA-03113 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Kinetics of the transient current at a positive potential of the charging electrode AMS-PVC; the ordinate axis of solid curves is located at the bottom, dashed ones is at the top (graphs 1 obtained at V = 155 V, 2 — at V = 200 V, 3 — at V = 355 V).

² Fig. 2. Current of heat-stimulated depolarization of the PVC layer (curve 1 is obtained at a surface potential of 170 V, curve 2 - at 370 V).

³ Fig. 3. Dependences of the value of the accumulated volume charge on the time of applied stress (1, 2, 3) and the value of the accumulated volume charge on \sqrt{I} (I is the current through the sample) at different values of the potential on the surface of the AMS layer (line 4 is obtained at V = 50 V, 5 — at 90 V, 6 — at 135 V); $d = 4.5 \cdot 10^{-6}$ m.

⁴ Fig. 4. Dependence of the square root of the diffraction efficiency on the exposure for a section of the layer with surface discharge (curve 1) and without it (curve 2).

^{60,} Volodymyrska Str.,

²Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,

UA-04070 Kyiv, Ukraine
PACS numbers: 73.20.At, 78.20.Bh, 78.20.Ci, 78.67.Sc, 81.05.Qk, 82.35.Np, 87.15.ag

Перебудова електронної структури плівок триптофану за його взаємодії з наночастинками Ag, вкритими поліетиленгліколем

А. М. Гапонов¹, О. П. Павленко¹, М. П. Куліш², О. П. Дмитренко¹, А. І. Лесюк¹, А. П. Онанко¹, Н. В. Оберніхіна², В. Б. Неймаш³

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 60, 01033 Київ, Україна ²Національний медичний університет імені О. О. Богомольця, бул. Тараса Шевченка, 13, 01601 Київ, Україна ³Інститут фізики НАН України, просп. Науки, 46, 03028 Київ, Україна

Досліджено спектри оптичного поглинання пошарових плівок на основі наночастинок срібла, покритих поліетиленгліколем (ПЕГ) та амінокислотою триптофан, осадженою термічним вакуумним напорошенням. Проведені квантово-хемічні розрахунки вказують на можливість комплексоутворення амінокислоти з ланками полімеру. Охарактеризовано будову комплексів і електронну структуру, що впливає на спектри поглинання та є результатом взаємодії триптофану з ПЕГ.

The optical absorption spectra of layered films based on silver nanoparticles coated with polyethylene glycol (PEG) and the amino acid tryptophan deposited by thermal vacuum sputtering are studied. Quantum-chemical calculations indicate the possibility of complex formation of amino acid with polymer chains. The structure of the complexes and the electronic structure, which affects the absorption spectra and is the result of the interaction of tryptophan with PEG, are characterized.

Ключові слова: поліетиленгліколь, триптофан, наночастинки срібла, оптична спектроскопія, квантово-хемічні розрахунки.

Key words: polyethylene glycol, tryptophan, silver nanoparticles, optical spectroscopy, quantum-chemical calculations.

(Отримано 22 січня 2023 р.)

495

1. ВСТУП

Наночастинки срібла (Ад) знаходять широке застосування в медицині для діягностики та лікування різних захворювань, що зумовлено відомими антибактеріяльними властивостями срібла, а також ефективністю у протипухлинній терапії [1–5]. Водночас, фармакологічні особливості та біологічну активність наночастинок Ад вивчено значно менше. Разом з тим, встановлено, що наносрібло ефективно блокує передачу кисню білками клітинних мембран до бактерій і тому використовується як антисептичний засіб для лікування відкритих ран та опіків. Недоліком наносрібла, як і інших наночастинок, є їхня схильність до втрати стабільности, що значно обмежує використання їх, в тому числі у медицині. Часто вирішення цієї проблеми пов'язують з покриттям поверхні наночастинок різними засобами, наприклад полімерами [6]. Серед полімерів особливе місце займають водорозчинні матеріяли, до яких належать поліетиленгліколі (ПЕГ). Ці полімери є основою для створення нових лікарських засобів внаслідок сукупности їхніх властивостей, зумовлених процесом ПЕГілування [7]. Таке ПЕГілування застосовується не лише для ліків, а й білків, ферментів, наночастинок. Але механізми взаємодії макромолекул ПЕГ з біологічно важливими структурами вивчено недостатньо. Встановлення таких механізмів уможливить визначення впливу більш складних систем, наприклад ПЕГілованих наночастинок, на властивості біомолекул, у тому числі амінокислот.

Метою даної роботи є вивчення оптичних властивостей пошарових композитів наносрібла, вирощених і покритих ПЕГ за радіяційного зшивання, та квантово-хемічне моделювання зміни електронної структури у комплексах ПЕГ з триптофаном (Trp).

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Наночастинки срібла та покриття їх ПЕГ були синтезовані методом радіяційного зшивання [8]. Пошаровий композит був приготований послідовним нанесенням плівок наночастинок Ag, покритих ПЕГ, та триптофану на кварцову підкладинку. Плівка Ag-ПЕГ наносилася на кварцову підкладинку методом спін-коутінґу за частоти обертання підкладинки у 1200 об/хв. та кімнатної температури, а плівка триптофану — методом вакуумного термічного осадження. Товщина плівок становила 150 нм і 50 нм відповідно. Міряння спектрів поглинання проводилося за допомогою спектрометра Macylab Instruments Double Beam UV-1900 (UV/Vis) Spectrophotometer.

Для встановлення змін у спектрах поглинання було проведено моделювання взаємодії ланки поліетиленгліколю й амінокислоти триптофану. Квантово-хемічні розрахунки сполук та їхніх комплексів проводилися у програмі Gaussian09 [9] з використанням методів DFT (3-21G, CAM-B3LYP) для оптимізації геометрії в основному стані (визначення розподілу заряду, електронної структура, форми молекулярних орбіталей) і TD–SCF (3-21G, CAM-B3LYP) для розрахунків електронних переходів.

3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

Відомо, що для розчинів у воді наночастинок срібла формується смуга електронного поглинання, зумовлена поверхневим плазмонним резонансом [10]. В залежності від розміру наночастинок можлива поява як поперечного, так і повздовжнього плазмонного резонансів, кожен з яких приводить до появи окремих смуг з максимумами за різних довжин хвиль. Для молекули триптофану у спектрі поглинання також мають місце дві смуги.

Зазначені характеристики спектрів поглинання специфічні й для плівок Ag-PEG, вкритих наношаром амінокислоти Trp (рис. 1).

Для спектру поглинання молекул триптофану спостерігаються смуги біля 220 і 282 нм, а у випадку плівки Ag-PEG смуги розміщуються біля 202 і 415 нм. Очевидно, що широку смугу біля 415 нм зумовлено поперечним поверхневим резонансом у наночастинках Ag. З вигляду спектру для наносрібла та положення смуги можна зробити висновок, що у радіяційно зшитих розчинах формуються наночастинки з середнім діяметром у 60 нм. Смуга біля 202 нм і перегин поблизу 250 нм пов'язані з шаром ПЕГ, що покриває наночастинки. Для пошарового композиту



Рис. 1. Спектри оптичного поглинання для плівок триптофану Trp (червона крива 1), наночастинок срібла, покритих поліетиленгліколем, Ag-PEG (крива 2) та їхнього пошарового композиту Ag-PEG-Trp.¹

спектер в інтервалі розміщення смуги плазмонного резонансу залишається незмінним. Водночас, короткохвильова смуга триптофану зміщується у бік менших довжин хвиль, а довгохвильова смуга істотно перебудовується. Вказані зміни оптичного поглинання дають змогу припустити можливість утворення комплексів між молекулами триптофану та ПЕГ, що з'являються на інтерфейсі обох шарів. Можна очікувати, що поява таких комплексів буде супроводжуватися перебудовою електронної структури обох типів молекули. Для встановлення такої перебудови доцільно провести квантово-хемічне моделювання вказаних молекул ПЕГ і триптофану та їхніх комплексів ПЕГ-триптофан.

На рисунку 2 наведено модельну структурну ланку поліетиленгліколю (*a*) та розподіл зарядів на ній (б). Реальна молекула ПЕГ може складатися з кількох тисяч атомів, а обрана ланка являє собою елементарний ланцюжок даного полімеру (без врахування радіяційних пошкоджень за рахунок опромінення електронами), який складається з періодично розташованих атомів Карбону й Оксиґену. Структурна формула має вигляд НО–(CH₂– CH₂–O)_n–H. Видно, що атоми С мають додатні значення величин зарядів близько 0.5 е.о., які наближаються до нуля біля кінцевих груп; атоми О заряджені неґативно –0,51 е.о. і є чутливими



Рис. 2. Оптимізована (DFT) геометрія ланки поліетиленгліколю (ПЕГ). Стрілкою вказано напрямок дипольного моменту ланки поліетиленгліколю (*a*). Розподіл зарядів на модельній ланці молекули ПЕГ (б) зазначено згідно з нумерацією атомів на рис. 2, *a*.²

до обриву ланцюга, набуваючи ще менших значень -0.54 е.о.

Симетрія обраної ланки ПЕГ зумовлює виникнення дипольного моменту, який напрямлений перпендикулярно вгору від центрального атома Оксиґену; його величина складає 1,95 Д.

Атоми Карбону молекули триптофану (рис. 3, *a*) складають π спряжену площину індольного ядра, у межах якої чотири з них мають неґативні заряди -0,1 е.о. (рис. 3, *б*), у той час як атоми Карбону, що формують п'ятикутник, мають незначні додатні значення, у тому числі через присутність атому Нітроґену (номер 9), зарядженого неґативно з -0,61 е.о. (рис. 3, *в*). Атом Нітроґену (номер 1) заряджений дещо менш неґативно -0,58 е.о.; сусідні атоми Оксиґену (номери 2 та 5) мають -0,47 і -0,48 е.о. відповідно.

На рисунку 4 наведено енергії та форми молекулярних орбіталей ланки ПЕГ (a) та триптофану (б). Енергія орбіталі НОМО для молекули ПЕГ, що делокалізована по всьому ланцюгу, окрім кінців ланцюга, дорівнює -6,81 eB, а для LUMO відповідне значення становить 1,62 eB. Значна віддаль між ними формує велику енергетичну щілину, що підтверджується експериментальним піком поглинання біля 202 нм. Молекулярні орбіталі, що локалізовані на кінцевих групах, мають ще нижчі значення енергії.



Рис. 3. Оптимізована геометрія молекули триптофану (*a*); розподіл заряду на ній (б).³



Рис. 4. Розподіл електронних рівнів і форми молекулярних орбіталей ланки ПЕГ (a) та молекули триптофану (б) в області енергетичної щілини.⁴

ТАБЛИЦЯ. Довжини хвиль (λ), сила осцилятора (f) та основні конфіґурації переходів молекули ПЕГ, триптофану та їхнього комплексу (TD–SCF).⁵

Ланка ПЕГ	λ, нм	f	Основна конфіґурація
$S_0 \rightarrow S_1$	163,0	0	HOMO-LUMO
$S_0 \rightarrow S_2$	161,0	0,001	HOMO-4-LUMO+1
Триптофан			
$S_0 \rightarrow S_1$	260,3	0,065	HOMO-LUMO
$S_0 ightarrow S_2$	254,0	0,010	HOMO-LUMO+1
Комплекс триптофан-ПЕГ			
$S_0 \rightarrow S_1$	286,3	0,037	HOMO-LUMO
$S_0 \rightarrow S_2$	265,9	0,023	HOMO-1-LUMO

На рисунку 4, б наведено форми молекулярних орбіталей для молекули триптофану. Так, НОМО-, НОМО-1- і LUMO-орбіталі делокалізовані на ароматичному залишку (кільці). У порівнянні з ПЕГ НОМО триптофану знаходиться поблизу –5,35 еВ, що разом з LUMO формує енергетичну щілину у 5,2 еВ, причому пік поглинання зсунутий у червону область відносно максимуму для ПЕГ (табл.), що узгоджується з експериментально вимірюваними значеннями (рис. 1).

З утворенням комплексу триптофану з ланкою ПЕГ перерозподілу заряду на атомах його складових компонентів не спостерігається, а значення величин зарядів у межах незначних відхилів залишаються такими ж. У комплексі формується дипольний момент, напрямлений вздовж індольного залишку, площина якого розташовується паралельно до ланцюга ПЕГ на віддалі у 3,4 Å (рис. 5).

З формуванням комплексу має місце зміна енергетичної щілини та виникнення нових орбіталей, електронна густина яких локалізована на обох компонентах комплексу. Локалізацію молекулярних орбіталей в області енергетичної щілини наведено на рис. 6.



Рис. 5. Оптимізована геометрія комплексу ланки ПЕГ і триптофану; стрілкою вказано напрямок дипольного моменту, величина якого складає 6.12 Д (б).⁶



Рис. 6. Розподіл електронних рівнів і форми молекулярних орбіталей моделю комплексу молекул ПЕГ і молекули триптофану.⁷

Видно, що орбіталі НОМО та LUMO розташовані на індолі триптофану з частковою участю електронної густини від ланки ПЕГ, причому енергія LUMO становить –0,2 еВ, а НОМО — –5,41 еВ, і має місце звуження енергетичної щілини комплексу, що має відобразитися на енергіях електронних переходів (табл.).

Як видно з таблиці, з формуванням комплексу основний електронний перехід відбувається за довжини хвилі у 286 нм і реалізується з НОМО на LUMO, що є локалізовані на триптофані з ПЕГ, і зміщується у бік довших довжин хвиль.

4. ВИСНОВКИ

Напорошення триптофану на плівки наночастинок срібла, вкритих полі етиленгліколем, приводить до трансформації спектру поглинання в області максимумів триптофану та поліетиленгліколю за незмінного спектру поглинання наночастинок срібла. За допомогою квантово-хемічних розрахунків комплексу триптофану та ланки поліетиленгліколю встановлено, що за його формування значного перерозподілу зарядів у порівнянні з окремими його компонентами не відбувається; проте має місце поява дипольного моменту та перерозподіл електронних рівнів, виникнення нових орбіталей, локалізованих одночасно на обох компонентах. За формування комплексу триптофану з поліетиленгліколем орбіталі НОМО та LUMO локалізовані одночасно на індольному фраґменті триптофану та частково на ланці поліетиленгліколю і є енергетично зміщеними відносно цих же рівнів окремого триптофану, що приводить до зміни довжини хвилі електронного переходу, який визначає основний внесок у інтенсивність спектру поглинання, з 260 до 286 нм.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

- 1. G. Pasparakis, Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology, 14, No. 5: e1817 (2022); https://doi.org/10.1002/wnan.1817
- R. Javed, M. Zia, S. Naz, S. Aisida, N. Ain, and Q. Ao, J. Nanobiotechn., 18: 1 (2020); https://doi.org/10.1186/s12951-020-00704-4
- G. Oana, R. Puiu, A. Borcă, A. Burduşel, and A. Grumezescu, Nanomat., 10, No. 11: 2318 (2020); https://doi.org/10.3390/nano10112318
- 4. R. Aswathy, P. Chandran, and S. Khan, *Coll. Surf. B: Biointerf.*, **105**: 342 (2013); https://doi: 10.1016/j.colsurfb.2012.07.036
- O. Yeshchenko, N. Kutsevol, A. Tomchuk, P. Khort, P. Virych,
 V. Chumachenko, Y. Kuziv, A. Marinin, L. Cheng, and G. Nie, *Nanomat.*,
 12, No. 15: 2655 (2022); https://doi.org/10.3390/nano12152655
- O. Nadtoka, P. Virych, V. Doroschuk, S. Lelyushok, V. Chumachenko, T. Bezugla, and N. Kutsevol, *Appl. Nanosc.*, 1 (2021);

https://doi.org/10.1155/2021/4935642

- K. Ciepluch, K. Skrzyniarz, J. Zdańska, A. Barrios-Gumiel, J. Sánchez-Nieves, F. Mata, B. Maciejewska, Z. Drulis-Kawa, M. Bryszewska, and M. Arabski, J. Molec. Liq., 319: 114339 (2020); https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114339
- V. B. Neimash, H. D. Kupianskyi, I. V. Olkhovyk, V. I. Styopkin,
 P. M. Lytvynchuk, V. Yu. Povarchuk, I. S. Roguts'kyi, Yu. A. Furmanov,
 S. M. Titarenko, Ukr. Phys. J., 64, No. 1: 41 (2019);
- 9. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox Gaussian 09, Revision A.02 (Wallingford CT: Gaussian, Inc.: 2016).
- V. Chegel, A. Lopatynskyi, Sh. Ishihara, J. Hill, and K. Ariga, Austral. J.Chem., 65, No. 9: 1223 (2012); https://doi.org/10.1071/CH12119
- 11. N. Obernikhina, O. Pavlenko, A. Kachkovsky, and V. Brovarets, *Polyc. Arom. Comp.*, **41**, No. 10: 2110 (2021); https://doi.org/10.1080/10406638.2019.1710855

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics,
60 Volodymyrs'ka Str., UA-01033 Kyiv, Ukraine
²O. O. Bogomolets National Medical University,
13, Taras Shevchenko Blvd., UA-01601 Kyiv, Ukraine

³Institute of Physics, N.A.S. of Ukraine,

46, Nauky Ave., UA-03028 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Optical absorption spectra for films of tryptophan Trp (curve 1), silver nanoparticles coated with polyethylene glycol Ag-PEG (curve 2), and their layered Ag-PEG-Trp composite. ² Fig. 2. Optimized geometry of the polyethylene glycol (PEG). The arrow indicates the direction of the dipole moment of the polyethylene glycol (a). Distribution of charges on the model chain of the PEG molecule (δ) is according to the numbering of atoms in Fig. 2, *a*.

³ Fig. 3. Optimized geometry of the tryptophan molecule (a); charge distribution on it (δ).

⁴ Fig. 4. Distribution of electronic levels and the shape of the molecular orbitals of the PEG link (a) and the tryptophan molecule (δ) in the region of the energy gap.

⁵ **TABLE**. Wavelengths (λ), oscillator strength (f), and the main configurations of transitions for the PEG molecule, tryptophan and their complex (TD–SCF).

⁶ Fig. 5. Optimized geometry of the complex of the PEG link and tryptophan; the arrow indicates the direction of the dipole moment, the value of which is of 6.12 D (δ).

⁷ Fig. 6. Distribution of electronic levels and shape of molecular orbitals of the complex model of PEG molecules and tryptophan molecules.

PACS numbers: 77.22.Ch, 77.22.Gm, 77.55.dj, 77.84.Lf, 81.05.Qk, 81.07.Pr, 82.35.Np

Fabrication of PVA-Fe₂O₃/Co₂O₃ Nanocomposites and Improved Dielectric Properties for Flexible Electronics Fields

Ahmed Hashim¹, Aseel Hadi², and M. H. Abbas³

¹College of Education for Pure Sciences, Department of Physics, University of Babylon, Hillah, Iraq ²College of Materials Engineering, Department of Ceramic and Building Materials, University of Babylon, Hillah, Iraq ³Department of Medical Physics, Al-Mustaqbal University College, Babylon, Iraq

Films of PVA and PVA doped with Fe_2O_3/Co_2O_3 nanoparticles are fabricated to employ in different electronics fields. The dielectric properties of $(PVA-Fe_2O_3/Co_2O_3)$ nanocomposites are investigated in frequency range from 100 Hz to 5 MHz. The results show that both the dielectric constant and the dielectric loss of $(PVA-Fe_2O_3/Co_2O_3)$ nanocomposites are reduced, while the A.C. electrical conductivity increases with increasing of the frequency of applied electric field. The dielectric constant, the dielectric loss and the A.C. electrical conductivity of PVA increases with increasing of the Fe₂O₃/Co₂O₃-nanoparticles' content. The dielectric-properties' results show that the $(PVA-Fe_2O_3/Co_2O_3)$ nanocomposites can be suitable for different electronics fields.

Плівки ПВС і ПВС, леґовані наночастинками Fe_2O_3/Co_2O_3 , виготовляються для використання в різних галузях електроніки. Досліджено діелектричні властивості нанокомпозитів (ПВС- Fe_2O_3/Co_2O_3) в діяпазоні частот від 100 Гц до 5 МГц. Результати показують, що як діелектрична проникність, так і діелектричні втрати нанокомпозитів (ПВС- Fe_2O_3/Co_2O_3) зменшуються, тоді як електропровідність змінного струму зростає зі збільшенням частоти прикладеного електричного поля. Діелектрична проникність, діелектричні втрати й електропровідність змінного струму зментрична проникність діелектричні втрати й електропровідність змінного струму зментрична проникність діелектричні втрати й електропровідність змінного струму ПВС зростають із збільшенням вмісту наночастинок

505

 ${\rm Fe_2O_3/Co_2O_3}$. Результати діелектричних властивостей показують, що нанокомпозити (ПВС- ${\rm Fe_2O_3/Co_2O_3}$) можуть бути придатними для різних галузей електроніки.

Key words: PVA, Fe_2O_3/Co_2O_3 nanoparticles, nanocomposites, dielectric properties.

Ключові слова: полівініловий спирт, наночастинки Fe₂O₃/Co₂O₃, нанокомпозити, діелектричні властивості.

(Received 8 February, 2023)

1. INTRODUCTION

Polymers have limited application in the manufacturing of goods and buildings on their own since their qualities are inferior to those of other materials, such as most metals. Polymers are materials with low-density flexible, fast treatment, easy to synthesized, lightweight and superior in dielectric breakdown strength. When a polymer system (matrix) is coupled with reinforcing material (filler), the characteristics of the composite are enhanced. In terms of matrix properties, the features of the composite are heavily influenced by filler features, with the size of the filler playing the most important impact. The polymer nanocomposites (PNC) in the associated technology (nanotechnology) are polymer composites with filler sizes in the nanoscale domain [1-4].

In the type of new substances, nanocomposites with polymer matrix have grabbed more attention due to their enhanced electrical, optical and magnetic properties. These materials possess increased modulus and flame resistance, and are capable to preclude oxidation and agglomeration. These enhancements in properties are due to interaction between nanoparticles and polymer matrix. Addition of nanoparticles into polymer matrix improves lifetime of nanoparticles, modifies the surface of nanoparticles by passivation defect states, provide low cost, ease of device fabrication and tuneable optical and electronic properties. Nanocomposites on base of semiconductor nanoparticles and polymer matrix are prospective materials for application in optoelectronics, for creation of luminescent materials, sensor, *etc.* [5-14].

 Fe_2O_3 nanoparticles (NPs) have special properties like good electron mobility, magnetic ability, and a 2.2 eV optical energy band gap, which are useful for optoelectronic applications. Fe_2O_3 NPs have potential applications in the fields of medicine, life sciences and computer technology like magnetic resonance imaging (MRI), drug carriers in delivery, gene carriers in gene therapy, nanofertilizers, non-fungicides, nanopesticides, nanofood, food packing,

506

nanocoatings, nanosensors, nanoscale memory, nanowires, spintronics, *etc.* They can be used as filters in sunscreens, biosensors [15].

The great interest in cobalt oxides and the derived compounds is due to their exceptional physical and chemical properties, which make them promising materials widely applied in different fields, such as ceramics, optics or catalysis [16]. Polyvinyl alcohol (PVA) is nontoxic, semi-crystalline material, high flexibility and water soluble with excellent mechanical and thermal characterizations. PVA has wide uses in fields such as building, electronics, medicine and other industries. PVA has found applications in number of fields including fuel cells, membranes, papermaking, coatings, adhesives, sensors, batteries, textiles, and biomedical frameworks [17–25]. This work aims to prepare of ($PVA-Fe_2O_3/Co_2O_3$) nanocomposites to use in the electronics devices.

2. MATERIALS AND METHODS

Nanocomposites of PVA doped with iron oxide nanoparticles (Fe₂O₃ NPs) and cobalt oxide nanoparticles (Co₂O₃ NPs) were fabricated by casting method. The PVA film was prepared by dissolving of 0.5 gm in distilled water (20 ml). The Fe₂O₃/Co₂O₃ NPs were added to the PVA solution with ratio 1:1 and different concentrations: 1.9%, 3.8%, and 5.7%. The dielectric characteristics of PVA–Fe₂O₃/Co₂O₃ nanocomposites films measured at frequency range from 100 Hz to $5 \cdot 10^6$ Hz by LCR meter (HIOKI 3532-50 LCR HI TESTER). The dielectric constant ε' was determined [26] as

$$\varepsilon' = C_{p} d / (\varepsilon_{0} A), \tag{1}$$

where C_p is the capacitance of matter, d is the thickness, A is the area. Dielectric loss ε'' was found [27] as

$$\varepsilon'' = \varepsilon' D, \tag{2}$$

where D represents the dispersion factor. The A.C. electrical conductivity was calculated [28] as

$$\sigma_{\rm A.C.} = 2\pi f \varepsilon' D \varepsilon_0. \tag{3}$$

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figures 1 and 2 demonstrate the variation of dielectric constant and dielectric loss for $PVA-Fe_2O_3/Co_2O_3$ nanocomposites with frequency, respectively. With increasing frequency, the ε' values decrease,



Fig. 1. Variation of dielectric constant for $\mathrm{PVA}-\mathrm{Fe_2O_3}/\mathrm{Co_2O_3}$ nanocomposites with frequency.



Fig. 2. Dielectric loss performance for $\mathrm{PVA}\text{-}\mathrm{Fe_2O_3}/\mathrm{Co_2O_3}$ nanocomposites with frequency.

causing the dipole to lose its ability to spin, and its oscillation to begin to lie after this field.

Because of the mobility of ions, which is the fundamental basis of nanocomposite, dielectric loss has a reduction in high frequency as shown in Fig. 2; the dielectric loss has reduction in high frequency. As a result, at lower frequency values, a large dielectric loss value implies the effect of ion hopping and the loss of ion movement conduction, as well as the loss of ion polarization [29]. The dielectric constant and dielectric loss of PVA increase with an increase in the



Fig. 3. Behaviour of A.C. electrical conductivity for $\rm PVA-Fe_2O_3/Co_2O_3$ nanocomposites with frequency.

 Fe_2O_3/Co_2O_3 NPs' content due to the rise of the charge carriers [30, 31].

The performance of A.C. electrical conductivity for PVA– Fe_2O_3/Co_2O_3 nanocomposites with frequency is shown in Fig. 3. At high frequency, the A.C. conductivity increases due to the excess charge carriers produced, which are assigned to the trapped charge activation in the polymeric material that undergoes localized motion. The highest value of conductivity was at highest content of Fe_2O_3/Co_2O_3 NPs, which can be assigned efficient conductive networks created, when Fe_2O_3/Co_2O_3 is loaded in polymeric matrix [32].

4. CONCLUSIONS

The present work involves preparation of $(PVA-Fe_2O_3/Co_2O_3)$ nanocomposites films to employ in different electronics fields.

The results show that the dielectric constant and dielectric loss of $(PVA-Fe_2O_3/Co_2O_3)$ nanocomposites is reduced, while the A.C. electrical conductivity increases with increasing of the frequency of applied electric field.

The dielectric constant, the dielectric loss and the A.C. electrical conductivity of PVA is increased with an increase in the Fe_2O_3/Co_2O_3 nanoparticles' content.

Finally, the dielectric properties results show that the (PVA– Fe_2O_3/Co_2O_3) nanocomposites can be suitable for different electron-

ics fields.

REFERENCES

- A. A. Alrehaili, A. F. Gharib, A. El Askary, M. A. El-Morsy, N. S. Awwad, H. A. Ibrahium, and A. A. Menazea, *Optical Materials*, 129: 1 (2022); https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112497
- M. H. Rasheed, A. Hashim, and F. L. Rashid, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, Iss. 2: 347(2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.347
- A. Hashim and Z. S. Hamad, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 20, No. 1: 165 (2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.165
- A. G. Hadi, Z. Al-Ramadhan, and A. Hashim, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 20, No. 2: 535 (2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.02.535
- A. Hashim, H. Ahmed, A. Yahya, A. Hadi, and M. A. Habeeb, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, Iss. 3: 681(2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.03.681
- A. Hashim, A. J. Kadham, A. Hadi, and M. A. Habeeb, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, No. 2: 327 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.327
- 7. A. Hashim, *Nanosistemi*, *Nanomateriali*, *Nanotehnologii*, **19**, No. 3: 647 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.03.647
- M. Sajjad and A. Hashim, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, No. 4: 831 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.831
- 9. H. Ahmed and A. Hashim, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, No. 4: 841 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.841
- A. G. Hadi, Z. Al-Ramadhan, and A. Hashim, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, No. 4: 865 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.865
- A. Hashim and A. Jassim, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, No. 4: 883 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.883
- A. Hashim and Z. S. Hamad, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, No. 4: 893 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.893
- A. Hashim and A. Jassim, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 20, No. 1: 177 (2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.177
- 14. A. Hashim, B. H. Rabee, A. Hadi, and M. A. Habeeb, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 20, No. 2: 517 (2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.02.517
- 15. J. S. Goud and N. Narsimlu, Indian Journal of Chemical Technology, 29: 737 (2022); doi:10.56042/ijct.v29i6
- 16. M. F. Gazulla, M. J. Ventura, C. Andreu, J. Gilabert, M. Orduna, and M. Rodrigo, *Int. J. of Chem. Sci.*, 17, No. 3: 1 (2019).
- A. Hashim, A. J. K. Algidsawi, H. Ahmed, A. Hadi, and M. A. Habeeb, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, No. 1: 91(2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.01.091
- A. Hashim, A. J. K. Algidsawi, H. Ahmed, A. Hadi, and M. A. Habeeb, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, No. 2: 353 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.353

- A. Yahya, H. Ahmed, A. Hashim, M. A. Habeeb, and A. Hadi, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, No. 3: 673 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.03.673
- A. Hashim, E. H. Abdullah, F. L. Rashid, and A. Hadi, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, No. 3: 697 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.03.697
- A. Hashim and Q. Hadi, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, No. 4: 873 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.873
- 22. Farhan Lafta Rashid and Ahmed Hashim, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, **19**, No. 4: 905 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.905
- Z. S. Hamad and A. Hashim, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 20, No. 1: 159 (2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.159
- 24. B. Mohammed, H. Ahmed, and A. Hashim, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 20, No. 1: 187(2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.187
- 25. Y. Y. Mijbil and A. Hashim, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii,
 20, No. 2: 497(2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.02.497
- 26. C. Srikanth, G. M. Madhu, H. Bhamidipati, and S. Srinivas, *AIMS Materials Science*, 6, No. 6: 1107 (2019).
- 27. A. A. Abdelmalik, A. Sadiq, and U. Sadiq, J. Phys. Sci., 31, No. 1: 1 (2020); https://doi.org/10.21315/jps2020.31.1.1
- 28. K. Prabha and H. S. Jayanna, Open Journal of Polymer Chemistry, 5: 47 (2015).
- A. A. Alrehaili, A. F. Gharib, A. El Askary, M. A. El-Morsy, N. S. Awwad, H. A. Ibrahium, and A. A. Menazea, *Optical Materials*, 129: (2022); https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112497
- 30. A. Hashim and Z. S. Hamad, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii,
 20, No. 2: 507 (2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.02.507
- N. Al-H. Al-Aaraji, A. Hashim, A. Hadi, and H. M. Abduljalil, Silicon, 14: 4699 (2022); https://doi.org/10.1007/s12633-021-01265-3
- A. E. Tarabiah, Hisham A. Alhadlaq, Z. M. Alaizeri, A. A. A. Ahmed, G. M. Asnag, and M. Ahamed, *Journal of Polymer Research*, 29: 1 (2022); https://doi.org/10.1007/s10965-022-03011-8

PACS numbers: 77.22.Ch, 77.22.Gm, 77.55.dj, 77.84.Lf, 81.05.Qk, 81.07.Pr, 82.35.Np

Preparation and Investigation of Structural and Dielectric Properties of PEO-PVA-Fe₂O₃ Nanocomposites for Electronic Nanodevices

Majeed Ali Habeeb¹, Ahmed Hashim¹, and Ranya Mahmood Mohammed²

¹College of Education for Pure Sciences, Department of Physics, University of Babylon, Hillah, Iraq ²Al Zahraa University for Women, Karbala-Baghdad Str., Holy city of Karbala, Iraq

The PEO-PVA- Fe_2O_3 nanocomposites are prepared from mixing PVA and PEO with different concentrations of Fe_2O_3 nanoparticles (0, 1.5, 3, 4.5 and 6 wt.%) by using the casting method. The structural and dielectric properties of PEO-PVA- Fe_2O_3 nanocomposites are studied. Optical microscopy images show that the iron-oxide nanoparticles form a continuous network inside the polymer blend at concentration of 4.5 and 6 wt.%. FTIR spectra show shift in some peak position and change in the intensities of others comparing with PEO-PVA blend. The dielectric properties of nanocomposites demonstrate that the dielectric constant, dielectric loss and A.C. electrical conductivity of PEO-PVA blend increase with increasing of Fe_2O_3 nanoparticles' concentration. The dielectric constant and dielectric loss of PEO-PVA- Fe_2O_3 nanocomposites decrease, while the A.C. electrical conductivity increases with increasing frequency. These results indicate that the PEO-PVA- Fe_2O_3 nanocomposites may be considered as promising materials for electronics and electrical nanodevices.

Нанокомпозити поліетиленоксид (ПЕО)полівініловий спирт (ПВС)– Fe_2O_3 виготовлено змішуванням ПВС і ПЕО з наночастинками Fe_2O_3 в різних концентраціях (0, 1,5, 3, 4,5 та 6 мас.%) методом лиття. Досліджено структурні та діелектричні властивості нанокомпозитів ПЕО– ПВС- Fe_2O_3 . Зображення оптичної мікроскопії показують, що наночастинки оксиду Феруму утворюють безперервну мережу всередині полімерної суміші за концентрацій у 4,5 і 6 мас.%. Спектри інфрачервоної спектроскопії на основі Фур'є-перетвору показують зсув в позиції одного піка та зміну інтенсивности інших у порівнянні із сумішшю ПЕО–

513

514 Majeed Ali HABEEB, Ahmed Hashim, and Ranya Mahmood MOHAMMED

ПВС. Діелектричні властивості нанокомпозитів демонструють, що діелектрична проникність, діелектричні втрати й електропровідність змінного струму суміші ПЕО-ПВС зростають із збільшенням концентрації наночастинок Fe_2O_3 . Діелектрична проникність і діелектричні втрати нанокомпозитів ПЕО-ПВС- Fe_2O_3 зменшуються, тоді як електропровідність змінного струму зростає зі збільшенням частоти. Ці результати вказують на те, що нанокомпозити ПЕО-ПВС- Fe_2O_3 можна розглядати як перспективні матеріяли для електроніки й електричних нанопристроїв.

Key words: polyethylene oxide, polyvinyl alcohol, Fe_2O_3 nanoparticles, nanocomposites, structural properties, dielectric properties.

Ключові слова: поліоксиетилен, полівініловий спирт, наночастинки Fe₂O₃, нанокомпозити, структурні властивості, діелектричні властивості.

(Received 4 February, 2023)

1. INTRODUCTION

Nanoparticles (NPs) are the easiest type of 1-100 nm size constructions. Any collection of atoms bonded together with a structural radius of less than 100 nm can be considered as a nanoparticle in theory. They are a connection between bulk materials and molecular or atomic structures. Nanoparticles have distinct chemical and physical characteristics compared to bulk products such as reduced melting points , greater surface area, mechanical strength, particular optical characteristics and particular magnetizations [1, 2]. The interfacial and surface characteristics can be changed in the presence of chemical agents. Indirectly, such agents can stabilise against coagulation and aggregation by maintaining particle charge and by modifying the outermost layer of the particle. In the past decade, the synthesis of iron oxide nanoparticles has been intensively developed not only for its fundamental scientific interest but also for many technological and biomedical applications [2, 4].

There is an important aspect of nanotechnology, which is the miniaturization of current and new instruments, sensors and machines that will greatly influence the world. Examples of possible miniaturization are: computers with infinitely great power that compute algorithms to mimic human brains, biosensors that warn us at the early stage of the onset of disease and preferably at the molecular level and target specific drugs that automatically attack the diseased cells on site, nanorobots, which can repair internal damage and remove chemical toxins in human bodies, and nanoscale electronics that constantly monitor our local environment [5, 6].

Nanotechnology has an extremely broad range of potential appli-

cations from nanoscale electronics and optics, to nanobiological systems and nanomedicine, to new materials, and, therefore, it requires the formation and contribution from multidisciplinary teams of physicists, chemists, materials scientists, engineers, molecular biologists, pharmacologists and others to work together on: (i) synthesis and processing of nanomaterials and nanostructures, (ii) understanding the physical properties related to the nanometer scale, (iii) design and construction of novel tools for characterization of nanostructures and nanomaterials, (iv) design and fabrication of nanodevices or devices with nanomaterials as building blocks [7, 8]. Work on the fabrication and the processing of nanomaterials and nanostructures started long time ago, far earlier than nanotechnology emerged as a new scientific field. Such research has been drastically intensified in the last decade, resulting in overwhelming literatures in many journals across different disciplines. The research on nanotechnology is evolving and expanding very rapidly [9, 10].

Polyethylene oxide is the most interesting base material because of its high chemical and thermal stability. PEO is a semi-crystalline polymer, possessing both amorphous and crystalline phases at room temperature. It can to solvate a wide variety of salts even at very high salt concentrations. The solvation of salts occurs through the association of the metallic cations with oxygen atoms in the backbone [11, 12]. Polyvinyl alcohol (PVA) is an important water-soluble transparent polymer and is extensively used in industries due to the excellent chemical and physical properties, non-toxicity, good chemical resistance, good film formation capacity, biodegradability and high crystal modulus. PVA is used here in hydrolyzed form with the degree of 85% hydrolysis. It is a polymer with many technological, pharmaceutical and biomedical applications [13, 14]. Iron oxides are interesting due to their catalytic, magnetic, and semiconducting properties, and because they are produced during corrosion. Their applications include, e.g., usage as pigments, catalysts in styrene synthesis, and as a material for high-density magnetic storage. At room temperature, the normal stoichiometric forms of iron oxides Fe_2O_3 [15].

This paper aims to synthesis and characterization of PEO-PVA- Fe_2O_3 nanocomposites for employ in optoelectronics fields.

2. EXPERIMENTAL PART

The PEO-PVA-Fe₂O₃ nanocomposites were prepared from mixing the PVA and PEO with different concentrations of the Fe₂O₃ nanoparticles by using the casting method. These samples were added as PVA 50 wt.% with PEO 50 wt.%; the mixtures were stirred continuously for 40 minutes at temperature of 70°C until homogeneous solutions were obtained, after casting in different Petri dishes, the solutions were left to dry at room temperature for films to form. The films were transferred into a desiccator for continuous drying.

The structural properties of PEO-PVA-Fe₂O₃ NCs examined by the optical microscope (OM) provided by Olympus (Top View, type Nikon-73346) and the Fourier transformation infrared (FTIR) spectroscopy (Bruker company type vertex-70, German origin) with variety wave number 500-4000 cm⁻¹.

The dielectric properties of PEO-PVA- Fe_2O_3 nanocomposites were measured by using LCR meters in the frequency range (100 Hz to 5 MHz).

The dielectric constant (ε') of nanocomposites is defined by the equation [16, 17]

$$\varepsilon' = C_p / C_0, \tag{1}$$

where C_p is parallel capacitance and C_0 is vacuum capacitor.

The dielectric loss (ε'') is given by the equation [18]

$$\varepsilon'' = \varepsilon' D, \tag{2}$$

where D is displacement.

The A.C. electrical conductivity is determined by the following equation [19, 20]:

$$\sigma_{A.C.} = \omega \varepsilon'' \varepsilon_0, \qquad (3)$$

where ω is the angular frequency.

3. RESULTS AND DISSCUSION

3.1. Structural Properties

3.1.1. Optical Microscopy

Figure 1 shows the images of PEO-PVA-Fe₂O₃ nanocomposites films were taken for samples of different concentrations at magnification power ×10. However, they show a clear difference to the samples as shown in images a, b, c, d and e.

When the concentrations of Fe_2O_3 increase in PEO–PVA blend, the nanoparticles form actuators inside the polymer blend. When the concentration of nanoparticles reaches to 4.5 wt.%, the nanoparticles form a continuous network. Charge carriers can move through the nanocomposites due to the network of channels that runs through them [21–23]. STRUCTURAL AND DIELECTRIC PROPERTIES OF PEO-PVA-Fe_2O_3 NANOCOMPOSITES 517



Fig. 1. Photomicrographs for PEO-PVA-Fe₂O₃ nanocomposites: a—for PEO-PVA blend; b—for 1.5 wt.% Fe₂O₃ NPs; c—for 3 wt.% Fe₂O₃ NPs; d—for 4.5 wt.% Fe₂O₃ NPs; e—for 6 wt.% Fe₂O₃ NPs.

3.1.2. FTIR Spectroscopy of PEO-PVA-Fe₂O₃ Nanocomposites

The FTIR spectroscopy can be used to analyze a wide range of materials such thin films, powders, and other forms.



Information is provided for both blends composition and polymer-

Fig. 2. FTIR spectra for PEO-PVA-Fe₂O₃ nanocomposites: a—for PEO-PVA blend; b—for 1.5 wt.% Fe₂O₃ NPs; c—for 3 wt.% Fe₂O₃ NPs; d—for 4.5wt% Fe₂O₃ NPs; e—for 6 wt.% Fe₂O₃ NPs.

polymer interactions using those vibrational modes attributed to free and hydrogen bonded of hydroxyl and carbonyl groups.

Figure 2 shows the FTIR radiation spectra of $PVA-PEO-Fe_2O_3$ nanocomposites. For all samples of nanocomposites, broadband at around 3259.36–3655 cm⁻¹ is observed because of OH groups in the polymers matrix chain. The other bonds as C–O–C group can be noted in the bands at 1094 cm⁻¹ where attributed to the PVA film, which was not so transparent. Peaks at 2897–2900 cm⁻¹ were due to the presence of C–H groups. The C=C stretching mode appears in the bands at 1550–1620 cm⁻¹. The peak at 1091–1098 cm⁻¹ of the band is strong for all samples of nanocomposites; this is due to the stretching mode of C–O group. The two strong bands observed at around 1340–840 cm⁻¹ are due to the stretching and bending modes of CH₂ group [24–27]. Finally, with the addition of Fe₂O₃ nanoparticles to the polymer blend, two significant changes are observed: slight changes in intensities of absorption bands and in vibrational bands; this indicates decoupling between the corresponding vibrations due to interaction between Fe₂O₃ nanoparticles and the two polymers [28].

3.2. The A.C. Electrical Properties of $PEO-PVA-Fe_2O_3$ Nanocomposites

Figure 3 shows the effect of adding the Fe_2O_3 nanoparticles on the dielectric constant of PEO-PVA blend. The dielectric constant increases with increasing of the concentration of Fe_2O_3 nanoparticles. The reason for this increase is formation of clusters of Fe_2O_3 nanoparticles inside the nanocomposites at low concentrations of Fe_2O_3



Fig. 3. Effect of Fe_2O_3 nanoparticles' concentration on dielectric constant for PEO-PVA blend.

nanoparticles; hence, the dielectric constant becomes low, and at high concentrations of Fe_2O_3 nanoparticles, they form a continuous network inside the nanocomposites [29, 30], and so, the value of dielectric constant increases with increases of the Fe_2O_3 nanoparticles' concentration. This is similar to the results reached by other researchers [31, 32].

The variation of dielectric constant of $PEO-PVA-Fe_2O_3$ nanocomposites with frequency is shown in Fig. 4. This figure show that the dielectric constant of all nanocomposite samples decreases as the frequency of applied field increases. It can be due to the tendency



Fig. 4. Variation of dielectric constant for $PEO-PVA-Fe_2O_3$ nanocomposites with frequency.



Fig. 5. Effect of Fe_2O_3 nanoparticles' concentration on dielectric loss for PEO-PVA blend.

of dipole in nanocomposite samples in order to orient themselves in the directions of the electrical fields applied and to decrease the polarization of the space charge to absolute polarisation [33, 34]. These ones are similar to the researchers' findings [35, 36].

Figure 5 shows the dielectric loss as a function of frequency of $PEO-PVA-Fe_2O_3$ nanocomposites. This figure indicate that the dielectric loss of nanocomposites decreases with a rise in the frequency of the applied electric field; this behaviour is due to a decrease in the contribution of the space charge polarization [37, 38], as well as the high value of the dielectric loss for PEO-PVA-Fe₂O₃ nanocomposites at low frequencies.

The dielectric loss of PEO-PVA- Fe_2O_3 nanocomposites increases as the concentration of Fe_2O_3 nanoparticles increases (Fig. 6); this is related to the increase in the number of carriers of charge [39]. When the concentration of nanoparticles exceeds a high ratio, the nanoparticles form a continuous network in the nanocomposites [40]. These results are similar to the other researchers' results [41].

Figure 7 shows the variation of A.C. electrical conductivity of $PEO-PVA-Fe_2O_3$ nanocomposites. The A.C. conductivity slightly increases at low concentrations of the Fe_2O_3 nanoparticles. The conductivity is increases with increasing of the concentration of Fe_2O_3 nanoparticles, because of the increase of the charge carriers and the formation of a continuous network of Fe_2O_3 nanoparticles inside the nanocomposites [42–45]. Consequently, the conductivity is increasing with the increasing of Fe_2O_3 nanoparticles' concentration for PEO-PVA-Fe_2O_3 nanocomposites.

Figure 8 shows the plot of the variation of A.C. electrical conductivity of $PEO-PVA-Fe_2O_3$ nanocomposites with frequency at



Fig. 6. Variation of dielectric loss for $\text{PEO}-\text{PVA}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposites with frequency.



Fig. 7. Effect of Fe_2O_3 nanoparticles' concentration on A.C. electrical conductivity for PEO-PVA blend.



Fig. 8. Variation of dielectric constant for $PEO-PVA-Fe_2O_3$ nanocomposites with frequency.

room temperature. The A.C. electrical conductivity increases with increasing of the frequency of electric field for all samples of nanocomposites, where the frequency acts as a pumping force, pushing the charge carriers between the different conduction states [46, 47].

4. CONCLUSIONS

The optical microscopy images show that the Fe₂O₃ nanoparticles

form a continuous network inside the polymer blend at concentrations of 4.5 and 6 wt.%.

FTIR spectra show shift in some bands and change in the intensities of other bands. In addition, there are no chemical interaction between Fe_2O_3 nanoparticles and PEO-PVA blend.

The dielectric constant, dielectric loss and A.C. electrical conductivity of PEO–PVA blend increase with increasing of Fe_2O_3 nanoparticles' concentration. The dielectric constant and dielectric loss of nanocomposites are decreased with increasing the frequency, while A.C. electrical conductivity is increased with increasing of the frequency.

Finally, such behaviour makes $PEO-PVA-Fe_2O_3$ nanocomposites to be considered as excellent electronics materials for electrical applications.

REFERENCES

- S. L. Jangra, K. Stalin, N. Dilbaghi, S. Kumar, J. Tawale, Surinder P. Singh, and Renu Pasricha, *Journal of Nanoscience and Nanotechnol*ogy, 12: 7105 (2012); https://doi.org/10.1166/jnn.2012.6574
- D. R. Paul and L. M. Robeso, *Polymer*, 49: 3187 (2008); doi:10.1016/j.polymer.2008.04.017
- H. N. Obaid, M. A. Habeeb, F. L. Rashid, and A. Hashim, Journal of Engineering and Applied Sciences, 8, No. 5: 143 (2013); doi:10.36478/jeasci.2013.143.145
- G. Aras, E. L. Orhan, I. F. Selçuk, S. B. Ocak, and M. Ertuğrul, Procedia-Social and Behavioral Sciences, 195: 1740 (2015); doi:10.1016/j.sbspro.2015.06.295
- 5. M. A. Habeeb, European Journal of Scientific Research, 57, No. 3: 478 (2011).
- M. S. Aziz and H. M. El-Mallah, International Journal of Polymeric Materials, 54, No. 12: 1157 (2005); https://doi.org/10.1080/009140390901680
- M. A. Habeeb and Z. S. Jaber, East European Journal of Physics, 4: 176 (2022); doi:10.26565/2312-4334-2022-4-18
- K. Sardar, R. Bounds, M. Carravetta, G. Cutts, J. S. Hargreaves,
 A. L. Hector, and F. Wilson, *Dalton Transactions*, 45, No. 13: 5765 (2016).
- A. H. Hadi and Majeed Ali Habeeb, Journal of Mechanical Engineering Research an Developments, 44, No. 3: 265 (2021); https//jmerd.net/03-2021-265-274
- N. Manavizadeh, A. Khodayari, and E. Asl-Soleimani, Proceedings of ISES World Congress, 1: 1120 (2008).
- Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, Egyptian Journal of Chemistry, 63: 719 (2020); https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.14847.1900
- 12. A. R. Farhadizadeh and H. Ghomi, *Materials Research Express*, 7, No. 3: 36502 (2020); https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab79d2
- S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, Optical and Quantum Electronics, 54, No. 12: 854 (2022); https://doi.org/10.1007/s11082-022-04267-6

- 524 Majeed Ali HABEEB, Ahmed Hashim, and Ranya Mahmood MOHAMMED
- 14. F. A. Modine, R. W. Major, T. W. Haywood, G. R. Gruzalski, and D. Y. Smith, *Physical Review B*, 29, No. 2: 836 (1984).
- N. Hayder, M. A. Habeeb, and A. Hashim, *Egyptian Journal of Chemistry*, 63: 577 (2020); doi:10.21608/ejchem.2019.14646.1887
- 16. O. E. Gouda, S. F. Mahmoud, A. A. El-Gendy, and A. S. Haiba, *Indonesian Journal of Electrical Engineering*, **12**, No. 12: 7987 (2014).
- M. A. Habeeb, A. Hashim, and N. Hayder, *Egyptian Journal of Chemistry*, 63: 709 (2020); https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.13333.1832
- H. Shivashankar, A. M. Kevin, Pavankumar R. Sondar, M. H. Shrishail, and S. M. Kulkarni, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 32: 28674 (2021); https://doi.org/10.1007/s10854-021-07242-1
- A. Hashim, M. A. Habeeb, and Q. M. Jebur, Egyptian Journal of Chemistry, 63: 735 (2020); https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.14849.1901
- 20. T. S. Praveenkumar, J. S. Ashwajeet, and R. Ramanna, *Journal of Polymers*, 2015: (2015).
- 21. A. H. Mohammed and M. A. Habeeb, *HIV Nursing*, 22, No. 2: 1167 (2022); https://doi.org/10.31838/hiv22.02.225
- 22. M. Rezvanpour, M. Hasanzadeh, D. Azizi, A. Rezvanpour, and M. Alizadeh, *Mater. Chem. Phys.*, **215**: 299 (2018).
- S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Physics and Chemistry of Solid State*, 23, No. 4: 785 (2022); doi:10.15330/pcss.23.4.785-792
- 24. J. B. Ramesh and K. K. Vijaya, Chemtech, 7: 171 (2014).
- M. A. Habeeb and W. S. Mahdi, International Journal of Emerging Trends in Engineering Research, 7, No. 9: 247 (2019); doi:10.30534/ijeter/2019/06792019
- 26. T. S. Soliman and S. A. Vshivkov, J. Non-Cryst. Solids, 519: 119452 (2019); https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.05.028
- 27. Z. I. Zike and M. A. Habeeb, *HIV Nursing*, **22**, No. 2: 1185 (2022); https://doi.org/10.31838/hiv22.02.229
- 28. S. Ahmad and S. A. Agnihotry, Bull. Mater. Sci., 30, No. 1: 31 (2007).
- M. A. Habeeb and R. S. Abdul Hamza, *Journal of Bionanoscience*, 12, No. 3: 328 (2018); https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1535
- 30. S. Ramesh and L. C. Wen, *Ionics (Kiel)*, 16, No. 3: 255 (2010).
- M. A. Habeeb, A. Hashim, and N. Hayder, *Egyptian Journal of Chemistry*, 63: 697 (2020); https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.12439.1774
- Mojtaba Haghighi-Yazdi and Pearl Lee-Sullivan, *Inc. J. Appl. Polym. Sci.*, 132, No. 3: 41316 (2015); https://doi.org/10.1002/app.41316.
- N. K. Abbas, M. A. Habeeb, and A. J. K. Algidsawi, International Journal of Polymer Science, 2015: 926789 (2015); https://doi.org/10.1155/2015/926789
- A. Goswami, A. K. Bajpai, and B. K. Sinha, *Polym. Bull.*, 75, No. 2: 781 (2018); https://doi.org/10.1007/s00289-017-2067-2
- M. A. Habeeb and W. K. Kadhim, Journal of Engineering and Applied Sciences, 9, No. 4: 109 (2014); doi:10.36478/jeasci.2014.109.113
- K. Rajesh, V. Crasta, K. N. B. Rithin, G. Shetty, and P. D. Rekha, J. Polym. Res., 26, No. 4: 1 (2019); https://doi.org/10.1007/s10965-019-1762-0
- M. A. Habeeb, Journal of Engineering and Applied Sciences, 9, No. 4: 102 (2014); doi:10.36478/jeasci.2014.102.108

- Goutam Chakraborty, Kajal Gupta, Dipak Rana, and Ajit Kumar Meikap, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 4, No. 2: 025005 (2013); doi:10.1088/2043-6262/4/2/025005
- A. H. Hadi and M. A. Habeeb, Journal of Physics: Conference Series, 1973 No. 1: 012063 (2021); doi:10.1088/1742-6596/1973/1/012063
- 40. S. Ju, M. Chen, H. Zhang, and Z. Zhang, Journal of Express Polymer Letters, 8, No. 9: 682 (2014); https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.71
- S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 17, No. 3: 941 (2022); https://doi.org/10.15251/DJNB.2022.173.941
- 42. O. Abdullah, G. M. Jamal, D. A. Tahir, and S. R. Saeed, International Journal of Applied Physics and Mathematics, 1, No. 2: 101 (2011); https://doi.org/10.7763/IJAPM.2011.V1.20
- Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, Egyptian Journal of Chemistry,
 63, No. 2: 611 (2020); https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.10197.1669
- 44. R. N. Bhagat and V. S. Sangawar, Int. J. Sci. Res. (IJSR), 6, Iss.: 11: 361 (2017).
- 45. M. A. Habeeb, R. S. A. Hamza, Indonesian Journal of Electrical Engineering and Informatics, 6, No. 4: 428 (2018); doi:10.11591/ijeei.v6i1.511
- L. Kungumadevi, R. Sathyamoorthy, and A. Subbarayan, Solid State Electron., 54, No. 1: 58 (2010); doi:10.1016/j.sse.2009.09.023
- 47. R. Dalven and R. Gill, J. Appl. Phys., 38, No. 2: 753 (1967); doi:10.1063/1.1709406

© 2023 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні.

PACS numbers: 77.22.Ch, 77.22.Gm, 77.55.dj, 77.84.Lf, 81.05.Qk, 81.07.Pr, 82.35.Np

Tailoring the Dielectric Properties of PMMA-SiC-Cr₂O₃ Nanocomposites for Nanoelectronics Applications

Ahmed Hashim¹, Aseel Hadi², and Noor Al-Huda Al-Aaraji³

¹College of Education for Pure Sciences, Department of Physics, University of Babylon, Hillah, Iraq ²College of Materials Engineering, Department of Ceramic and Building Materials, University of Babylon, Hillah, Iraq ³Department of Medical Physics, Al-Mustaqbal University College, Babylon, Iraq

Films of PMMA–SiC–Cr₂O₃ nanocomposites are prepared to utilize in various electronics applications. The dielectric properties of PMMA–SiC–Cr₂O₃ nanocomposites are studied in frequency range from 100 Hz to 5 MHz. The results illustrate both the dielectric constant and the dielectric loss of PMMA–SiC–Cr₂O₃ nanocomposites reduced, while the conductivity rises with rising of frequency. Dielectric constant, dielectric loss, and electrical conductivity of PMMA are rising with rising in the SiC–Cr₂O₃ nanoparticles' ratio. The results on dielectric properties demonstrate that the PMMA–SiC–Cr₂O₃ nanocomposites may be useful for electronics applications.

Плівки нанокомпозитів поліметилметакрилат (ПММА)–SiC–Cr₂O₃ підготовлено для використання в різних застосуваннях електроніки. Досліджено діелектричні властивості нанокомпозитів ПММА–SiC–Cr₂O₃ у діяпазоні частот від 100 Гц до 5 МГц. Одержані результати свідчать про те, що діелектрична проникність і діелектричні втрати нанокомпозитів ПММА–SiC–Cr₂O₃ зменшуються, тоді як провідність зростає зі зростанням частоти. Діелектрична проникність, діелектричні втрати й електропровідність ПММА зростають зі збільшенням (спів)відношення наночастинок SiC–Cr₂O₃. Результати щодо діелектричних властивостей демонструють, що нанокомпозити ПММА–SiC–Cr₂O₃ можуть бути корисними для застосування в електроніці.

527

Key words: poly(methyl methacrylate), SiC- Cr_2O_3 , nanocomposites, dielectric constant, conductivity.

Ключові слова: полі(метилметакрилат), SiC-Cr₂O₃, нанокомпозити, діелектрична проникність, провідність.

(Received 19 February, 2023)

1. INTRODUCTION

Recently, the improvement of polymeric materials by modification of their physical properties has become of concern in order to fulfil the increasing requirements in various industrial applications such as cables, materials of electronic packaging, jackets, and films of capacitors [1].

Chromium oxide (Cr_2O_3) is one of the most important wide band gap ($E_g \approx 3 \text{ eV}$) *p*-type semiconductor, transition metal-oxide material. This kind of *p*-type wide band-gap oxide semiconductors may be a good candidate material for UV-light emitter using nanolasers, and optical storage system. It has wide variety of applications such as catalysts, hydrogen storage, wear resistance materials, dye and pigment, advanced colorants, digital recording system, black matrix films, solar energy application, coating materials for thermal protection, and electrochromic material. It expresses high electrical conductivity with partial or complete electron transfer. It is treated as an important refractory material because of its high melting temperature ($\approx 2300^{\circ}$ C) and high-temperature oxidation resistance, although it shows poor sintering ability, which is possibly because of low density factor [2].

Silicon carbide (SiC) is used as inorganic materials due to its have a well thermal and chemical stability, high strength and hardness. Some researchers have studied the addition of SiC to the polymer with improving thermal stability and dielectric properties [3]. Nanocomposites with silicon carbide may be utilized in different electronics, optical, optoelectronics and photonics fields [4-12].

Poly(methyl methacrylate) (PMMA) polymer has an excellent optical, electrical, mechanical, and thermal characteristic. The exceptional properties of PMMA such as, high transparency, environmental stability, low cost, easy preparation and shaping at low temperature make it an excellent candidate for fabricating thin films [13]. PMMA doped with different materials may be employed for various electronics and optoelectronics fields [14–16]. The organicinorganic nanocomposites' applications are promising in the fields of optical and electronic devices, sensors, microelectronic packaging, membranes, aerospace, packaging materials, medicine, drug delivery, automobiles, coatings, injection moulded products, consumer goods, fire-retardants, adhesives, *etc.* [17–28].

2. MATERIALS AND METHODS

The samples of PMMA–SiC–Cr₂O₃ nanocomposites films were prepared using the dissolving of 0.5 gm of PMMA in 20 ml of chloroform by using magnetic. The SiC–Cr₂O₃ nanoparticles (NPs) were added to the PMMA with concentration 1:3, and different ratios are as follow: 1.9, 3.8 and 5.7 wt.%. The casting technique was employed to fabricate the PMMA–SiC–Cr₂O₃ nanocomposites. The dielectric properties of PMMA–SiC–Cr₂O₃ nanocomposites' films were tested in the frequency range from 100 Hz to 5·10⁶ Hz, using LCR meter type (HIOKI 3532-50 LCR HI TESTER). The dielectric constant (ϵ) is calculated by Ref. [29]

$$\varepsilon' = C_p / C_0, \tag{1}$$

where C_p is parallel capacitance and C_0 is vacuum capacitor. The dielectric loss (ε'') is calculated by Ref. [30]

$$\varepsilon'' = \varepsilon' D, \tag{2}$$

where D is dispersion factor. The A.C. electrical conductivity is defined by Ref. [30]

$$\sigma_{A.C.} = \omega \varepsilon'' \varepsilon_0, \qquad (3)$$

where ω is the angular frequency.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The variations of dielectric constant and dielectric loss for PMMA– $\operatorname{SiC-Cr_2O_3}$ nanocomposites' films with frequency (F) are represented in Figs. 1 and 2, respectively. These figures show that both the dielectric constant and the dielectric loss rise sharply towards low frequencies due to the tendency of dipoles in the sample to orient themselves in the direction of the applied field [32]. The dielectric constant and dielectric loss of PMMA rise with increase in SiC- $\operatorname{Cr_2O_3}$ NPs' ratio; this is due to the rise of the charge carriers [33, 34].

The performance of A.C. electrical conductivity with frequency for PMMA-SiC- Cr_2O_3 nanocomposites' films is shown in Fig. 3. As the frequency decreases, the more and more charge is accumulated



Fig. 1. Variation of dielectric constant for PMMA-SiC- Cr_2O_3 nanocomposites' films with frequency F.



Fig. 2. Dielectric loss variation of PMMA–SiC– Cr_2O_3 nanocomposites' films with frequency *F*.

at the electrode and electrode interface that leads to a decrease in the number of mobile ions and, eventually, to a drop in the conductivity at low frequencies. In the high-frequency region, the conductivity increases with the frequency due to the mobility of charge carriers and the hopping of ions from the infinite cluster.

As a result, the ion exchange process occurs effectively in the high-frequency region [35]. The A.C. electrical conductivity of PMMA is increasing with an increase in the $SiC-Cr_2O_3$ NPs' con-

530


Fig. 3. Performance of A.C. electrical conductivity with frequency F for PMMA-SiC-Cr₂O₃ nanocomposites' films.

tent; this behaviour relate to the enhancement of the mobility of charge ions and the larger number of charge carriers in polymer matrix [36].

CONCLUSIONS

This work includes the fabrication and investigation of dielectric properties for PMMA-SiC-Cr₂O₃ nanocomposites' films to employ in various electronics applications. The results show that both the dielectric constant and the dielectric loss of PMMA-SiC-Cr₂O₃ nanocomposites are reduced, while the conductivity rises with rising of frequency. Dielectric constant, dielectric loss and electrical conductivity of PMMA were rising with rising in the SiC-Cr₂O₃ NPs' ratio about 12.2%, 30.4% and 30.4%, respectively at 100 Hz. The results on dielectric properties indicate that the PMMA-SiC-Cr₂O₃ nanocomposites may be suitable for electronics fields.

REFERENCES

- 1. R. M. Ahmed, A. A. Ibrahim, and E. A. El-Said, Acta Physica Polonica A, 137, No. 3: 317 (2020).
- M. M. Abdullah, F. M. Rajab, and S. M. Al-Abbas, AIP Advances, 4: 1 (2014); https://doi.org/10.1063/1.4867012
- 3. N. S. Alghunaim, Results in Physics, 9: 1136 (2018);

532 Ahmed HASHIM, Aseel HADI, and Noor AL-HUDA AL-AARAJI

https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.04.023

- N. Al-Huda Al-Aaraji, A. Hashim, A. Hadi, and H. M. Abduljalil, Silicon, 14: 4699 (2022); https://doi.org/10.1007/s12633-021-01265-3
- 5. A. Hashim, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 32: 2796 (2021); https://doi.org/10.1007/s10854-020-05032-9
- A. Hashim, M. H. Abbas, Noor Al-Huda Al-Aaraji, and A. Hadi, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 33: 1 (2023); https://doi.org/10.1007/s10904-022-02485-9
- N. Al-Huda Al-Aaraji, A. Hashim, A. Hadi, and H. M. Abduljalil, *Silicon*, 14: 10037 (2022); https://doi.org/10.1007/s12633-022-01730-7
- 8. W. O. Obaid and A. Hashim, *Silicon*, **14**: **11199** (2022); https://doi.org/10.1007/s12633-022-01854-w
- H. Ahmed, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, Ukr. J. Phys., 65, No. 6: 533 (2020); https://doi.org/10.15407/ujpe65.6.533
- 10. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **13**: 1509 (2020); https://doi.org/10.1007/s12633-020-00543-w
- 11. H. Ahmed and A. Hashim, Silicon, 13: 2639 (2020); https://doi.org/10.1007/s12633-020-00620-0
- 12. H. Ahmed and A. Hashim, Silicon, 13: 4331 (2020); https://doi.org/10.1007/s12633-020-00723-8
- A. A. Bani-Salameh, A. A. Ahmad, A. M. Alsaad, I. A. Qattan, and I. A. Aljarrah, *Polymers*, 13: 1 (2021); https://doi.org/10.3390/polym13071158
- A. Hazim, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, Transactions on Electrical and Electronic Materials, 22: 185 (2021); https://doi.org/10.1007/s42341-020-00224-w
- A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 18, Iss. 4: 983 (2020); https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.983
- A. Hazim, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, Transactions on Electrical and Electronic Materials, 21: 550 (2020); https://doi.org/10.1007/s42341-020-00210-2
- D. Hassan and A. Hashim, Bulletin of Electrical Engineering and Informatics, 7, No. 4: 547 (2018); doi:10.11591/eei.v7i4.969
- H. Ahmed and A. Hashim, Journal of Molecular Modeling, 26: 1 (2020); doi:10.1007/s00894-020-04479-1
- H. Ahmed and A. Hashim, Transactions on Electrical and Electronic Materials, 22: 335 (2021); https://doi.org/10.1007/s42341-020-00244-6
- A. Hashim and Z. S. Hamad, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 18, No. 4: 969 (2020); https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.969
- 21. H. Ahmed and A. Hashim, Silicon, 14: 4079 (2021); https://doi.org/10.1007/s12633-021-01186-1
- A. Hashim and N. Hamid, Journal of Bionanoscience, 12, No. 6: 788 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1591
- I. Jeon and J. Baek, *Materials*, 3, No. 6: 3654 (2010); doi:10.3390/ma3063654
- A. Hashim and Z. S. Hamad, Journal of Bionanoscience, 12, No. 4: 488 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1551
- 25. D. Hassan and A. Hashim, Journal of Bionanoscience, 12, No. 3: 364

(2018); doi:10.1166/jbns.2018.1537

- 26. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 504 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1561
- 27. K. H. H. Al-Attiyah, A. Hashim, and S. F. Obaid, *Journal of Bionanosci*ence, **12**: 200 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1526
- D. Hassan and A. Hashim, Journal of Bionanoscience, 12, No. 3: 341 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1533
- A. A. Abdelmalik, A. Sadiq, and U. Sadiq, J. of Physical Science, 31, No. 1: 1 (2020); https://doi.org/10.21315/jps2020.31.1.1
- 30. R. Divya, M. Meena, C. K. Mahadevan, and C. M. Padma, Journal of Engineering Research and Applications, 4, Iss. 5: 1 (2014); https://www.researchgate.net/publication/262483892_Investigation_on_CuO _Dispersed_PVA_Polymer_Films_M_Meena
- 31. T. Sankarappa and M. Prashantkumar, International Journal of Advanced Research in Physical Science, 1, No. 2: 1 (2014); https://www.arcjournals.org/pdfs/ijarps/v1-i2/1.pdf
- N. S. Alghunaim, *Results in Physics*, 9: 1136 (2018); https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.04.023
- 33. A. Hashim, J. Mater. Sci: Mater. Electron., 32: 2796 (2021); https://doi.org/10.1007/s10854-020-05032-9
- N. Al-Huda Al-Aaraji, A. Hashim, A. Hadi, and H. M. Abduljalil, Silicon, 14: 4699 (2022); https://doi.org/10.1007/s12633-021-01265-3
- 35. A. Hashim and Z. S. Hamad, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 20, No. 2: 507 (2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.02.507
- 36. A. Hashim and A. Hadi, Sensor Letters, 15, No. 12: 1019 (2017); https://doi.org/10.1166/sl.2017.3910

PACS numbers: 77.22.Ch, 77.22.Gm, 77.55.dj, 77.84.Lf, 81.05.Qk, 81.07.Pr, 82.35.Np

Preparation and Characterization of PVA/MnO₂/ZrO₂ Nanocomposites for Electrical and Electronics Devices

Ranya Mahmood Mohammed¹, Majeed Ali Habeeb², and Ahmed Hashim²

¹Al Zahraa University for Women, Karbala-Baghdad Str., Holy City of Karbala, Iraq ²College of Education for Pure Sciences, Department of Physics, University of Babylon, Hillah, Iraq

The PVA- MnO_2 - ZrO_2 nanocomposites are prepared by using casting method with various concentrations of MnO_2 - ZrO_2 nanoparticles (0%, 1%, 2%, and 3% wt.). The dielectric characteristics of the PVA- MnO_2 - ZrO_2 nanocomposites are examined for use in different optoelectronic applications. The dielectric properties of nanocomposites demonstrate that dielectric constant, dielectric loss and A.C. electrical conductivity of PVA rise with rising in MnO_2 - ZrO_2 nanoparticles' concentration. Both the dielectric constant and the dielectric loss of PVA- MnO_2 - ZrO_2 nanocomposites decrease, while the A.C. electrical conductivity rises with rising in frequency. The results on dielectrical characteristics show that the PVA- MnO_2 - ZrO_2 nanocomposites may be used for various electronics fields.

Нанокомпозити полівініловий спирт (ПВС)– MnO_2 – ZrO_2 одержано методом лиття з різними концентраціями наночастинок MnO_2 – ZrO_2 (0%, 1%, 2% і 3% за масою). Досліджено діелектричні характеристики нанокомпозитів ПВС– MnO_2 – ZrO_2 для використання в різних оптоелектронних застосуваннях. Діелектричні властивості нанокомпозитів свідчать про те, що діелектрична проникність, діелектричні втрати та електропровідність змінного струму ПВС зростають зі зростанням концентрації наночастинок MnO_2 – ZrO_2 . Як діелектрична проникність, так і діелектричні втрати нанокомпозитів ПВС– MnO_2 – ZrO_2 зменшуються, а електропровідність змінного струму зростає зі зростанням частоти. Результати стосовно діелектричних характеристик показують, що нанокомпозити ПВС– MnO_2 – ZrO_2 можуть бути використані для різних галузей електроніки.

Key words: PVA, MnO₂-ZrO₂ nanoparticles, dielectric properties.

535

536 Ranya Mahmood MOHAMMED, Majeed Ali HABEEB, and Ahmed HASHIM

Ключові слова: ПВС, наночастинки MnO₂-ZrO₂, діелектричні властивості.

(Received 20 February, 2023; in revised form, 21 February, 2023)

1. INTRODUCTION

Composites can be defined as materials, which consist of two or more chemically and physically different components; it has several features as corrosion resistance, low weight, high fatigue strength, and faster assembly. They are extensively used as materials in making aircraft structures, electronic packaging to medical equipment, and space vehicle to home building. Composite materials having long-term durability for continuous purposes are desirable and costeffective [1, 2]. There is much interest in the development of inexpensive composite polymers with an appropriate weight, appropriate electric conductivity and/or appropriate impact value for use [3]. The importance of polymers is mainly because polymers are still regarded as a cheap alternative material that is manufactured easily. The intensive use of polymer in broad use has led to the development of materials for specific applications namely composites polymers are flexible, can be easily processed at low temperatures and exhibit high dielectric-breakdown field mead (1961) [4, 5].

Polyvinyl alcohol (PVA) is an important polymer, relate to its chemical and physical features. This polymer may be a film, powder, and fibre forms [6]. PVA has a semi-crystalline nature due from the hydrogen bonds and the OH group role. Relating to its low protein adsorption properties, excellent water solubility and biocompatibility, PVA is usually employed in medical devices [7, 8]. It considered use of polymer polyvinyl alcohol with metal-oxide nanomaterials is a recent approach of researchers for removing toxic dyes from water bodies [9], where these polymers are used as matrix for semiconductor materials. The role of these polymers is to provide an interface for transfer of charge and obstruct leakage of ions in water among several polymers [10]. MnO₂ is attracting the interest of nanotechnology researchers due to its low toxicity. In both organic electrolytes and aqueous electrolytes, MnO₂ was employed as an electrocatalyst for oxygen generation and oxygen reduction. MnO₂ is ancient and promising material with unusual physical and chemical properties. Its derivatives have gotten a lot of attention, and they are employed in a lot of things like sensors, batteries, and electrochemical supercapacitors [11, 12]. MnO_2 is promising green matter has involved large interests in good quality of its excellent environmental compatibility, low cost, and broad structural diversity combined with especial chemical and physical characteristics. The important fields of MnO_2 nanoscale contain alkaline batteries, gas sensors, photocatalyst, electrochemical capacitors, and smart windows [13, 14]. ZrO_2 is a well-known material with extreme refractoriness, high mechanical strength and fracture toughness ,thermal insulation, wear and erosion resistance, chemical durability, and alkali resistance, which finds use in a variety of fields, in particular in constructional ceramics [15, 16].

2. EXPERIMENTAL PART

The nanocomposites $PVA-MnO_2-ZrO_2$ were prepared from mixing PVA at different concentrations with different concentrations of MnO_2 and ZrO_2 nanoparticles using the casting method, and different samples were obtained where the first sample consisted of PVA 100% by weight only without adding nanoparticles. The second sample was by mixing 99% of PVA with 0.1 of each of MnO_2-ZrO_2 . Accordingly, the third sample was mixing 98% of PVA with 0.2 of each of MnO_2-ZrO_2 , respectively, and the last sample was mixing 97% of PVA with 0.3 of each of MnO_2-ZrO_2 , respectively. The mixtures were continuously stirred until homogeneous solutions were obtained. After pouring into different Petri dishes, the solutions were transferred to a dryer for continuous drying.

The dielectric constant (ε') is calculated by Ref. [17] as

$$\varepsilon' = C_p / C_0, \tag{1}$$

where C_p is parallel capacitance and C_0 is vacuum capacitor.

The dielectric loss (ε'') is calculated by Refs. [18, 19] as

$$\varepsilon'' = \varepsilon' D, \tag{2}$$

where *D* is displacement. A.C. electrical conductivity is as follows:

$$\sigma_{A.C.} = \omega \varepsilon'' \varepsilon_0, \qquad (3)$$

where ω is the angular frequency.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the effect of adding the MnO_2 -ZrO₂ nanoparticles on the dielectric constant of PVA, the dielectric constant increases with increasing of the concentration of MnO_2 -ZrO₂ nanoparticles; the reason for this increase is the formation of a clusters of MnO_2 -



Con. of MnO_2 -ZrO₂ nanoparticles, wt.%

Fig. 1. Effect of MnO_2 -ZrO₂ nanoparticles' concentration on dielectric constant for PVA.



Fig. 2. Variation of dielectric constant for $PVA-MnO_2-ZrO_2$ nanocomposites with frequency.

 ZrO_2 nanoparticles inside the nanocomposites at low concentrations of MnO_2 - ZrO_2 nanoparticles; hence, the dielectric constant becomes low, and at high concentrations of MnO_2 - ZrO_2 nanoparticles, a continuous network inside the nanocomposites is formed, and so, the value of dielectric constant increases with increasing of MnO_2 - ZrO_2 nanoparticles' concentration [22–29].

The variation of dielectric constant of $PVA-MnO_2-ZrO_2$ nanocomposites with frequency F are shown in Fig. 2; this figure shows that the dielectric constant of all nanocomposite samples decrease as the frequency of applied field increases. It can be due to the tendency of dipole in nanocomposite samples in order to orient themselves in the directions of the electrical fields applied and to decrease the polarization of the space charge to absolute polarization [30-37].

The dielectric loss of $PVA-MnO_2-ZrO_2$ nanocomposites increases as the concentration of MnO_2-ZrO_2 nanoparticles increases as shown



Fig. 3. Effect of MnO_2 -ZrO₂ nanoparticles' concentration on dielectric loss for PVA.



Fig. 4. Variation of dielectric loss for $PVA-MnO_2-ZrO_2$ nanocomposites with frequency.

in Fig. 3; this is related to the increase in the number of carriers of charge. When the concentration of nanoparticles exceeds a high ratio, the nanoparticles form a continuous network in the nanocomposites. These findings are identical to the previous investigator's results [38-40].

Figure 4 shows the dielectric loss as a function of frequency for $PVA-MnO_2-ZrO_2$ nanocomposites; this figure indicates that the dielectric loss of nanocomposites decreases with a rise in the frequency of the applied electric field. This behaviour is due to a decrease in the contribution of the space charge polarization, as well as the high value of the dielectric loss for $PVA-MnO_2-ZrO_2$ nanocomposites at low frequencies [41-44].

Figure 5 shows the variation of A.C. electrical conductivity of $PVA-MnO_2-ZrO_2$ nanocomposites; the A.C. conductivity slightly increases at low concentrations of MnO_2-ZrO_2 nanoparticles. The



Fig. 5. Effect of MnO_2 -ZrO₂ nanoparticles' concentration on A.C. electrical conductivity for PVA.



Fig. 6. Variation of A.C. electrical conductivity for $PVA-MnO_2-ZrO_2$ nanocomposites with frequency.

conductivity is increases with the increasing of the concentration of MnO_2 -ZrO₂ nanoparticles, because of the increase of the charge carriers and the formation of a continuous network of MnO_2 -ZrO₂ nanoparticles inside the nanocomposites [45-47].

Figure 6 shows the plot of the variation of A.C. electrical conductivity of $PVA-MnO_2-ZrO_2$ nanocomposites with frequency at room temperature. The A.C. electrical conductivity increases with increasing of frequency of electric field for all the samples of nanocomposites, where the frequency acts as a pumping force, pushing the charge carriers between the different conduction states [48, 49].

4. CONCLUSIONS

This work includes synthesis of $PVA-MnO_2-ZrO_2$ nanocomposite and studying the dielectric properties to use in different electrical applications. The results show that dielectric constant, dielectric loss and A.C. electrical conductivity increase as the content of MnO_2-ZrO_2 increases. The dielectric constant and dielectric loss reduce as the frequency rises, while the A.C. electrical conductivity increases. According to the findings, the $PVA-MnO_2-ZrO_2$ nanocomposites may be used in different optoelectronics applications.

REFERENCES

- D. R. Paul and L. M. Robeso, *Polymer*, 49, No. 15: 3187 (2008); https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.04.017
- S. L. Jangra, K. Stalin, N. Dilbaghi, S. Kumar, J. Tawale, Surinder P. Singh, and Renu Pasricha, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12: 7105 (2012); https://doi.org/10.1166/jnn.2012.6574
- H. N. Obaid, M. A. Habeeb, F. L. Rashid, and A. Hashim, Journal of Engineering and Applied Sciences, 8, No. 5: 143 (2013); doi:10.36478/jeasci.2013.143.145
- G. Aras, E. L. Orhan, I. F. Selçuk, S. B. Ocak, and M. Ertuğrul, Procedia-Social and Behavioral Sciences, 95: 1740 (2015); https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2015.06.295
- 5. M. A. Habeeb, European Journal of Scientific Research, 57, No. 3: 478 (2011).
- 6. M. S. Aziz and H. M. El-Mallah, International Journal of Polymeric Materials, 54, No. 12: 1157 (2005).
- M. A. Habeeb and Z. S. Jaber, East European Journal of Physics, 4: 176 (2022); doi:10.26565/2312-4334-2022-4-18
- K. Sardar, R. Bounds, M. Carravetta, G. Cutts, J. S. Hargreaves,
 A. L. Hector, and F. Wilson, *Dalton Transactions*, 45, No. 13: 5765 (2016).
- A. H. Hadi and Majeed Ali Habeeb, Journal of Mechanical Engineering Research an Developments, 44, No. 3: 265 (2021); https://jmerd.net/03-2021-265-274
- 10. N. Manavizadeh, A. Khodayari, and E. Asl-Soleimani, *Proceedings of ISES World Congress*, 1: 1120 (2008).
- Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, *Egyptian Journal of Chemistry*, 63: 719 (2020); https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.14847.1900
- 12. A. R. Farhadizadeh and H. Ghomi, *Materials Research Express*, 7, No. 3: 36502 (2020).
- S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, Optical and Quantum Electronics, 54, Iss. 12: 854 (2022); https://doi.org/10.1007/s11082-022-04267-6
- 14. F. A. Modine, R. W. Major, T. W. Haywood, G. R. Gruzalski and D. Y. Smith, *Physical Review B*, **29**, No. 2: 836 (1984).

- 542 Ranya Mahmood MOHAMMED, Majeed Ali HABEEB, and Ahmed HASHIM
- N. Hayder, M.A. Habeeb, and A. Hashim, Egyptian Journal of Chemistry, 63: 577 (2020); doi:10.21608/ejchem.2019.14646.1887
- 16. O. E. Gouda, S. F. Mahmoud, A. A. El-Gendy, and A. S. Haiba, *Indonesian Journal of Electrical Engineering*, 12, No. 12: 7987 (2014).
- M. A. Habeeb, A. Hashim, and N. Hayder, *Egyptian Journal of Chemistry*, 63: 709 (2020); https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.13333.1832
- H. Shivashankar, A. M. Kevin, Pavankumar R. Sondar, M. H. Shrishail, and S. M. Kulkarni, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 32: 28674 (2021); https://doi.org/10.1007/s10854-021-07242-1
- A. Hashim, M. A. Habeeb, and Q. M. Jebur, Egyptian Journal of Chemistry, 63: 735 (2020); https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.14849.1901
- 20. T. S. Praveenkumar, J. S. Ashwajeet, and R. Ramanna, Journal of Polymers, 2015: Article ID 893148 (2015); http://dx.doi.org/10.1155/2015/893148
- 21. A. H. Mohammed and M. A. Habeeb, *HIV Nursing*, 22, No. 2: 1167 (2022); https://doi.org/10.31838/hiv22.02.225
- M. Rezvanpour, M. Hasanzadeh, D. Azizi, A. Rezvanpour, and M. Alizadeh, Mater. Chem. Phys., 215: 299 (2018); https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.05.044
- S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Physics and Chemistry of Solid State*, 23, No. 4: 785 (2022); doi:10.15330/pcss.23.4.785-792
- 24. J. Ramesh Babu and K. Vijaya Kumar, *ChemTech*, **7**, No. 01: 171 (2014); https://www.sphinxsai.com/2015/ch_vol7_no1/2/(171-180)% 20014.pdf
- M. A. Habeeb and W. S. Mahdi, International Journal of Emerging Trends in Engineering Research, 7, No. 9: 247 (2019); doi:10.30534/ijeter/2019/06792019
- 26. T. S. Soliman and S. A. Vshivkov, J. Non-Cryst. Solids, 519: 119452 (2019); https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.05.028
- 27. Z. I. Zike and M. A. Habeeb, *HIV Nursing*, 22, No. 2: 1185 (2022); https://doi.org/10.31838/hiv22.02.229
- 28. S. Ahmad and S. A. Agnihotry, Bull. Mater. Sci., 30, No. 1: 31 (2007).
- M. A. Habeeb and R. S. Abdul Hamza, *Journal of Bionanoscience*, 12, No. 3: 328 (2018); https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1535
- 30. S. Ramesh and L. C. Wen, Ionics (Kiel), 16, No. 3: 255 (2010).
- M. A. Habeeb, A. Hashim, and N. Hayder, *Egyptian Journal of Chemistry*, 63: 697 (2020); https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.12439.1774
- Mojtaba Haghighi-Yazdi and Pearl Lee-Sullivan, *Inc. J. Appl. Polym. Sci.*, 132, No. 3: 41316 (2015); https://doi.org/10.1002/app.41316
- N. K. Abbas, M. A. Habeeb, and A. J. K. Algidsawi, International Journal of polymer Science, 2015: 926789 (2015); https://doi.org/10.1155/2015/926789
- Anjana Goswami, A. K. Bajpai, Jaya Bajpai, and B. K. Sinha, *Polym. Bull.*, 75, No. 2: 781 (2018); https://doi.org/10.1007/s00289-017-2067-2
- 35. M. A. Habeeb and W. K. Kadhim, Journal of Engineering and Applied Sciences, 9, No. 4: 109 (2014); doi:10.36478/jeasci.2014.109.113
- 36. K. Rajesh, Vincent Crasta, N. B. Rithin Kumar, Gananatha Shetty, and P. D. Rekha, J. Polym. Res., 26, Iss. 4: 99(10) (2019); https://doi.org/10.1007/s10965-019-1762-0
- M. A. Habeeb, Journal of Engineering and Applied Sciences, 9, No. 4: 102 (2014); doi:10.36478/jeasci.2014.102.108

- Goutam Chakraborty, Kajal Gupta, Dipak Rana, and Ajit Kumar Meikap, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 4, No. 1: 025005 (2013); doi:10.1088/2043-6262/4/2/025005
- A. H. Hadi and M. A. Habeeb, Journal of Physics: Conference Series, 1973 No. 1: 012063 (2021); doi:10.1088/1742-6596/1973/1/012063
- 40. S. Ju, M. Chen, H. Zhang, and Z. Zhang, Journal of Express Polymer Letters, 8, No. 9: 682 (2014); https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.71
- S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 17, No. 3: 941 (2022); https://doi.org/10.15251/DJNB.2022.173.941
- 42. Omed Gh. Abdullah, Gelas M. Jamal, Dana A. Tahir, and Salah R. Saeed, International Journal of Applied Physics and Mathematics, 1, No. 2: 101 (2011); doi:10.7763/IJAPM.2011.V1.20
- 43. Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, *Egyptian Journal of Chemistry*, 63, No. 2: 611 (2020); https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.10197.1669
- 44. Roshani N. Bhagat and Vijaya S. Sangawar, Int. J. Sci. Res. (IJSR), 6, Iss. 11: 361 (2017); https://www.ijsr.net/getabstract.php?paperid=ART20177794
- 45. M. A. Habeeb and R. S. A. Hamza, Indonesian Journal of Electrical Engineering and Informatics, 6, No. 4: 428 (2018); doi:10.11591/ijeei.v6i1.511
- M. H. Dwech, M. A. Habeeb, and A. H. Mohammed, Ukr. J. Phys., 67, No. 10: 757 (2022); https://doi.org/10.15407/ujpe67.10.757
- 47. R. Dalven and R. Gill, J. Appl. Phys., 38, No. 2: 753 (1967); doi:10.1063/1.1709406
- 48. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Polymer Bulletin*, 12 January (2023); https://doi.org/10.1007/s00289-023-04676-x
- 49. L. Kungumadevi, R. Sathyamoorthy, and A. Subbarayan, Solid State Electron., 54, No. 1: 58 (2010); doi:10.1016/j.sse.2009.09.023

© 2023 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні.

PACS numbers: 77.22.Ch, 77.22.Gm, 77.55.dj, 77.84.Lf, 81.05.Qk, 81.07.Pr, 82.35.Np

Synthesis and Improved Dielectric Properties of PVA/PVP/TaC Nanocomposites for Electronics Nanodevices

Ahmed Hashim¹, Aseel Hadi², and Noor Al-Huda Al-Aaraji³

¹College of Education for Pure Sciences, Department of Physics, University of Babylon, Hillah, Iraq ²College of Materials Engineering, Department of Ceramic and Building Materials, University of Babylon, Hillah, Iraq ³Department of Medical Physics, Al-Mustaqbal University College, Babylon, Iraq

In present work, the PVA/PVP/TaC nanocomposites' films are synthesized to employ in various electronics nanodevices. The A.C. electrical properties of PVA/PVP/TaC nanocomposites are studied within the frequency range from 100 Hz to 5 MHz. The results show that dielectric constant, dielectric loss and A.C. electrical conductivity of PVA/PVP blend increase with rising of the TaC nanoparticles' ratio. Both the dielectric constant and the dielectric loss of PVA/PVP/TaC nanocomposites decrease, while the A.C. electrical conductivity increases with an increase in the TaC nanoparticles' ratio. Finally, the results on A.C. electrical properties indicate that the PVA/PVP/TaC nanocomposites may be useful for various electronics fields.

У даній роботі синтезуються плівки нанокомпозитів полівініловий спирт (ПВС)/полівінілпірролідон (ПВП)/ТаС для використання в різних електронних нанопристроях. Досліджено електричні властивості нанокомпозитів ПВС/ПВП/ТаС за змінного струму в діяпазоні частот від 100 Гц до 5 МГц. Результати показують, що діелектрична проникність, діелектричні втрати та електропровідність змінного струму суміші ПВС/ПВП зростають зі збільшенням співвідношення наночастинок таС. Як діелектрична проникність, так і діелектричні втрати нанокомпозитів ПВС/ПВП/ТаС зменшуються, тоді як електропровідність змінного струму зростає зі збільшенням співвідношення наночастинок ТаС. Нарешті, результати щодо електричних властивостей змінного струму

545

вказують на те, що нанокомпозити ПВС/ПВП/ТаС можуть бути корисними для різних галузей електроніки.

Key words: PVA/PVP, TaC, nanocomposites, dielectric properties, conductivity.

Ключові слова: полівініловий спирт/полівінілпірролідон, TaC, нанокомпозити, діелектричні властивості, провідність.

(Received 14 December, 2022)

1. INTRODUCTION

In the last decade, polymer composites have been paying exclusive attention due to their potential role in a variety of disciplines. Polymers have gained this level of concern because of their attractive features like flexibility, abundance, and cost savings. Moreover, the ability to modify their properties qualifies them effectively to serve in many applications. This goal can be achieved by either blending several homopolymers or filling them with specific materials to match specific uses. These applications comprise optoelectronics, light emitting diodes (LEDs), photovoltaics, shielding, energy storage, bio and medical ones [1].

Polymer composites as sustainable materials are utilized in wide ranges of applications in the prospect of their ample variety of chemical compositions, room temperature characteristics, applicability, their probable reusability together with the facility of construction and economy. Among this class of materials, polymer nanocomposites have gained considerable focus due to the increasing demand for more slender weight and exorbitantly performing substances, especially in automobile, aerospace, and defence research [2].

Polyvinyl alcohol (PVA) gained widespread attention, as it is water soluble, nontoxic, non-carcinogenic, biodegradable, biocompatible and optically transparent with high charge storage ability, and it has wonderful film-forming attributes. Due to the abundant hydroxyl groups, it is capable of resisting agglomerations with nanofillers and thus facilitates uniform dispersion of nanofillers in its matrix, and this is the key factor for the improved properties of the nanocomposites. PVA, being soluble in water, can be easily fabricated in an eco-friendly manner. The PVA-based nanocomposites can be exploited for electric applications by selecting suitable nanofillers. From the literature, it is also evident that PVA has a pivotal role in fuel cells, coating materials, optoelectronic devices, adhesives, fuel cells, transparent electrode materials, *etc*. These applications stimulate an interest in improving the mechanical, thermal and dielectric properties of PVA. The properties of the PVA can be modified by the incorporation of various nanofillers into it [3].

Polyvinyl pyrrolidone (PVP) has a high polar group, low toxicity, biodegradable and amorphous nature with good film properties. It has two interactive site N atom and C=O group. It acts as a protecting agent with other surfaces of inorganic compounds [4].

Tantalum carbide, TaC, demonstrates huge individual characteristics like very elevated melting point, elevated hardness, high elastic modulus, elevated density, and excellent chemical stability [5].

There are many studies on properties of polymers doped with different materials to employ in various applications like sensors [6, 7], optical, electronics and optoelectronics [8-23], antibacterial [24-26] and bioenvironmental and radiation shielding [27-33].

This work aims to prepare of PVA/PVP/TaC nanocomposites and studying their A.C. electrical properties to use in different electronics nanodevices.

2. MATERIALS AND METHODS

The nanocomposites have been prepared from polyvinyl alcohol (PVA) and polyvinyl pyrrolidone (PVP) doped with tantalum carbide nanoparticles (TaC NPs) by using casting technique.

The PVA/PVP film was synthesized by dissolving 0.5 gm of PVA/PVP with ratio 2:1 in the distilled water (20 ml). The TaC NPs were added to PVA/PVP blend with concentrations of 1, 2 and 3 wt.%.

The dielectric properties were measured in frequency ranged from 100 Hz to 5 MHz by LCR meter type (HIOKI 3532-50 LCR HI TESTER).

The dielectric constant ε' of material is given by Ref. [34] as

$$\varepsilon' = C_p / C_0, \tag{1}$$

where C_p is capacitance and C_0 is vacuum capacitor.

The dielectric loss ε'' is defined by Ref. [35] as

$$\varepsilon'' = \varepsilon' D, \tag{2}$$

where D is the dispersion factor.

The A.C. electrical conductivity is determined by Ref. [36] as

$$\sigma_{\rm A.C.} = 2\pi f \varepsilon'' \varepsilon_0, \tag{3}$$

where $\omega = 2\pi f$ is the angular frequency.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figures 1 and 2 show the variation of dielectric constant and dielectric loss of PVA/PVP/TaC nanocomposites with frequency for different concentrations of TaC nanoparticles.

From these figures, the dielectric constant and dielectric loss decrease with an increased frequency in the low-frequency region. This is possibly due to the polarization effects of the electrode-



Fig. 1. Variation of dielectric constant for PVA/PVP/TaC nanocomposites with frequency.



Fig. 2. Variation of dielectric loss for $\ensuremath{\text{PVP/TaC}}$ nanocomposites with frequency.



Fig. 3. Behaviour of A.C. electrical conductivity for PVA/PVP/TaC nanocomposites with frequency.

electrolyte interface [37]. The dielectric constant and dielectric loss of PVA/PVP blend are increased with an increase in the TaC nanoparticles' concentration; this is due to the due to raise the charge carriers' density in polymer medium [38].

Figure 3 represents the behaviour of A.C. electrical conductivity for PVA/PVP/TaC nanocomposites with frequency. As shown in this figure, the A.C. electrical conductivity of PVA/PVP/TaC nanocomposites increases with increasing of the frequency that is related to the effect of polarization and mechanism of hopping [39]. The A.C. electrical conductivity of PVA/PVP blend increases with increase in the TaC nanoparticles concentrations; this behaviour due to the increase in the charge carrier density in the polymer matrix and the space charge polarization contribution [40].

4. CONCLUSIONS

This study includes work on preparation of PVA/PVP/TaC nanocomposites' films to use in different electronics nanodevices. The A.C. electrical properties of PVA/PVP/TaC nanocomposites were tested at frequency range (from 100 Hz to 5 MHz). The results showed that dielectric constant, dielectric loss and A.C. electrical conductivity of PVA/PVP blend increased with an increase in the TaC NPs' content. The dielectric constant and dielectric loss of PVA/PVP/TaC nanocomposites decreased, while the A.C. electrical conductivity increased with increasing of the TaC NPs' content. The results indicate that the PVA/PVP/TaC nanocomposites may be useful for various electronics fields.

REFERENCES

- S. S. Alharthi, M. G. Althobaiti, A. A. Alkathiri, E. E. Ali, and A. Badawi, J. of Taibah University For Science, 16, No. 1: 317 (2022); https://doi.org/10.1080/16583655.2022.2045766
- K. M. Abu Hurayra-Lizu, Md. W. Bari, F. Gulshan, and M. R. Islam, *Heliyon*, 7: 1 (2021); https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06983
- G. Sahu, M. Das, M. Yadav, B. P. Sahoo, and J. Tripathy, *Polymers*, 12: 1 (2020); doi:10.3390/polym12020374
- M. F. H. Abd El-Kader, Mohamed T. Elabbasy, A. A. Adeboye, and A. A. Menazea, *Polym. Bull.*, **79**: 9779 (2022); https://doi.org/10.1007/s00289-021-03975-5
- 5. W. O. Obaid and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 11199 (2022); https://doi.org/10.1007/s12633-022-01854-w
- A. Hashim, A. J. K. Algidsawi, H. Ahmed, A. Hadi, and M. A. Habeeb, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, Iss. 2: 353 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.353
- A. Hashim, A. J. K. Algidsawi, H. Ahmed, A. Hadi, and M. A. Habeeb, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, Iss. 1: 91 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.01.091
- A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 18, No. 4: 983 (2020); https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.983
- A. Hashim and Z. S. Hamad, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 18, No. 4: 969 (2020); https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.969
- A. Hashim, A. J. Kadham, A. Hadi, and M. A. Habeeb, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, Iss. 2: 327 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.327
- 11. H. Ahmed and A. Hashim, Silicon, 13: 2639 (2020); https://doi.org/10.1007/s12633-020-00620-0
- 12. H. Ahmed and A. Hashim, Journal of Molecular Modeling, 26: 1 (2020); doi:10.1007/s00894-020-04479-1
- 13. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, 14: 4907 (2022); https://doi.org/10.1007/s12633-021-01258-2
- 14. A. Hashim, Opt. Quant. Electron., 53: 1 (2021); https://doi.org/10.1007/s11082-021-03100-w
- 15. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, 14: 4079 (2021); https://doi.org/10.1007/s12633-021-01186-1
- 16. H. Ahmed and A. Hashim, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, 23: 237 (2022); https://doi.org/10.1007/s42341-021-00340-1
- 17. H. Ahmed and A. Hashim, Silicon, 14: 7025 (2022); https://doi.org/10.1007/s12633-021-01465-x
- H. Ahmed and A. Hashim, Silicon, 13: 1509 (2020); https://doi.org/10.1007/s12633-020-00543-w

SYNTHESIS AND IMPROVED DIELECTRIC PROPERTIES OF PVA/PVP/TAC 551

- H. Ahmed, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, Ukr. J. Phys., 65, No. 6: 533 (2020); https://doi.org/10.15407/ujpe65.6.533
- 20. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 6637(2021); https://doi.org/10.1007/s12633-021-01449-x
- 21. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **13**: 4331(2020); https://doi.org/10.1007/s12633-020-00723-8
- 22. A. Hashim, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, **31**: 2483 (2021); https://doi.org/10.1007/s10904-020-01846-6
- 23. H. Ahmed and A. Hashim, Transactions on Electrical and Electronic Materials, 22: 335 (2021); https://doi.org/10.1007/s42341-020-00244-6
- A. Hashim, I. R. Agool, and K. J. Kadhim, *Journal of Bionanoscience*, 12, No. 5: 608 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1580
- A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, International Journal of Emerging Trends in Engineering Research, 7, No. 8: 68 (2019); https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/01782019
- A. Hazim, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, International Journal of Emerging Trends in Engineering Research, 7, No. 8: 104 (2019); https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/04782019
- A. Hashim and N. Hamid, Journal of Bionanoscience, 12, No. 6: 788 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1591
- A. Hashim and Z. S. Hamad, Journal of Bionanoscience, 12, No. 4: 504 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1561
- B. Abbas and A. Hashim, International Journal of Emerging Trends in Engineering Research, 7, No. 8: 131 (2019); https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/06782019
- 29. K. H. H. Al-Attiyah, A. Hashim, and S. F. Obaid, Journal of Bionanoscience, 12: 200 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1526
- D. Hassan and A. Hashim, Journal of Bionanoscience, 12, No. 3: 341 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1533
- A. Hashim and Z. S. Hamad, Journal of Bionanoscience, 12, No. 4: 488 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1551
- D. Hassan and A. Hashim, Journal of Bionanoscience, 12, No. 3: 364 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1537
- C. Srikanth, G. M. Madhu, H. Bhamidipati, and S. Srinivas, AIMS Materials Science, 6, No. 6: 1107 (2019).
- 34. A. A. Abdelmalik, A. Sadiq, and U. Sadiq, J. Phys. Sci., 31: 1 (2020); https://doi.org/10.21315/jps2020.31.1.1
- S. Ishaq, F. Kanwal, S. Atiq, M. Moussa, U. Azhar, and D. Losic, *Materials*, 13: 1 (2020); doi:10.3390/ma13010205
- 36. H. Alkhaldi, Z. Alshorafa, W. Albarqi, M. Alzahrani, and M. Madani, *Materials and Technology*, 56: 19 (2022).
- 37. A. Hashim, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 32: 2796 (2021); https://doi.org/10.1007/s10854-020-05032-9
- N. Al-Huda Al-Aaraji, A. Hashim, A. Hadi, and H. M. Abduljalil, Silicon, 14: 4699 (2022); https://doi.org/10.1007/s12633-021-01265-3
- D. Hassan and A. Hashim, Bulletin of Electrical Engineering and Informatics, 7, No. 4: 547 (2018); doi:10.11591/eei.v7i4.969

© 2023 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні.

PACS numbers: 77.22.Ch, 77.22.Gm, 77.55.dj, 77.84.Lf, 81.05.Qk, 81.07.Pr, 82.35.Np

Exploring the A.C. Electrical Properties of PMMA/SiC/CdS Nanocomposites to Use in Electronics Fields

Ahmed Hashim¹, Aseel Hadi², and Noor Al-Huda Al-Aaraji³

¹College of Education for Pure Sciences, Department of Physics, University of Babylon, Hillah, Iraq ²College of Materials Engineering, Department of Ceramic and Building Materials, University of Babylon, Hillah, Iraq ³Department of Medical Physics, Al-Mustaqbal University College, Babylon, Iraq

This work aims to fabricate the PMMA/SiC/CdS nanocomposites to use in lightweight and low-cost electronics applications. The A.C. electrical properties of PMMA/SiC/CdS nanocomposites are investigated. The results show that both the dielectric constant and the dielectric loss of PMMA/SiC/CdS nanocomposites are reduced, while the electrical conductivity is increased as frequency is increased. Dielectric constant, dielectric loss and electrical conductivity of PMMA are enhanced with increasing in SiC/CdS nanoparticles' content. The obtained results on A.C. electrical properties show that the PMMA/SiC/CdS nanocomposites are suitable for various nanoelectronics fields.

Цю роботу спрямовано на виготовлення нанокомпозитів поліметилметакрилат (ПММА)/SiC/CdS для використання у легковагих і недорогих застосуваннях електроніки. Досліджено електричні властивості нанокомпозитів ПММА/SiC/CdS. Результати показують, що як діелектрична проникність, так i діелектричні втрати нанокомпозитів ПММА/SiC/CdS зменшуються, тоді як електропровідність збільшується зі збільшенням частоти. Діелектрична проникність, діелектричні втрати й електропровідність ПММА збільшуються зі збільшенням вмісту наночастинок SiC/CdS. Одержані результати стосовно електричних влазмінного струму стивостей показують, що нанокомпозити ПММА/SiC/CdS придатні для різних галузей наноелектроніки.

553

Key words: nanocomposites, poly(methyl methacrylate), SiC/CdS, dielectric properties.

Ключові слова: нанокомпозити, поліметилметакрилат, SiC/CdS, діелектричні властивості.

(Received 19 February, 2023)

1. INTRODUCTION

Polymer nanocomposites are one of the most important materials in the academic and industrial areas, and are produced by dispersing nanofillers with one or more dimensions at nanoscale into the polymeric matrix. Recently, researchers have been attracted to polymer nanocomposites over conventional microcomposites due to their wide applications in electromechanical systems and their large interfacial area per unit volume of the dispersion medium [1]. Poly(methyl methacrylate) (PMMA) is classified as acrylate polymers. It is an optically transparent thermoplastic, and it is widely used as a substitute for inorganic glass due to high impact strength, weather resistance and scratch resistance. Intrinsically, it is an insulator but with doping and mixing with metallic nanoparticles (NPs), it starts conduct electric charges. The drastic change in the properties of polymer nanocomposites are influenced by the type of integrated nanoparticles, their size, shape, their concentration and interaction with polymer matrix. PMMA as a conducting polymer has attracted attention for use in many applications as optical components, optical sensors and in optoelectronics devices due to their low cost and excellent physical and chemical properties [2]. The nanocomposites with PMMA matrix may be applied for optoelectronics and electronics applications [3–5].

CdS is a semiconductor capable of absorbing visible light. Metal sulphides are potential candidates for photocatalysis applications. The valence band of such materials usually consists of sulphur 3p orbitals that leads to more negative values of the conduction band in comparison with metal oxides (MO). There is a wide range of methods for the synthesis of narrow-gap semiconducting CdS of various forms—nanoparticles, nanospheres, nanorods, and nanoplates [6]. Silicon carbide (SiC) is the main candidate material for spatial optical mirrors due to its excellent thermal dimensional stability, low density and high strength. In order to reduce the launch cost and ensure the imaging accuracy, the SiC mirrors should be designed with optimal topological structures to achieve a high degree of lightweight [7]. SiC nanocomposites were studied for various optical, photonics, electronics and optoelectronics applications

[8-16].

The applications of nanocomposites (organic and inorganic) are promising in the approaches of sensors, microelectronic packaging, packaging materials, medicine, optical and electronic devices, drug delivery, automobiles, membranes, aerospace, coatings, injection moulded products, adhesives, consumer goods, fire-retardants, *etc.* [17-27]. The present work deals with fabrication of PMMA/SiC/CdS nanocomposites and investigating their A.C. electrical properties to use different nanoelectronics fields.

2. MATERIALS AND METHODS

The nanocomposites films of PMMA/SiC/CdS were fabricated by dissolving 0.5 gm of PMMA in 20 ml of chloroform by using magnetic. The SiC/CdS nanoparticles added to PMMA mixture with ratio 1:3 and different contents are 1.9, 3.8 and 5.7 wt.%. The casting method was used to prepare the samples of PMMA/SiC/CdS nanocomposites. The A.C. electrical properties of PMMA/SiC/CdS nanocomposites samples studied with frequency range from 100 Hz to 5.10⁶ Hz by using LCR meter type (HIOKI 3532-50 LCR HI TESTER). The dielectric constant ε' is given by the equation [28]

$$\varepsilon' = C_p / C_0, \tag{1}$$

where C_p is parallel capacitance and C_0 is vacuum capacitor. The dielectric loss ε'' is calculated by [29]

$$\varepsilon'' = \varepsilon' D, \tag{2}$$

where D is dispersion factor. The A.C. electrical conductivity is defined by [30]

$$\sigma_{\rm A.C.} = w \varepsilon'' \varepsilon_0, \tag{3}$$

where w is the angular frequency.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 and Figure 2 show the behaviours of dielectric constant and dielectric loss of PMMA/SiC/CdS nanocomposites with frequency respectively. As shown in these figures, the dielectric constant has high values at low frequency. The high value of dielectric constant at lower frequency might be due to the electrode effect and interfacial effect of the sample [31]. The high value at low frequen-



Fig. 1. Behaviour of dielectric constant for PMMA/SiC/CdS nanocomposites with frequency.



Fig. 2. Dielectric loss behaviour of PMMA/SiC/CdS nanocomposites with frequency.

cy of dielectric loss of PMMA/SiC/CdS nanocomposites is related to the charges mobility [32]. The dielectric constant and dielectric loss are increased with an increase in the SiC/CdS nanoparticles content, this result can be attributed to the increase in conductivity because of the increase charge carriers density in polymer matrix [33, 34].

Figure 3 demonstrates the variation of A.C. electrical conductivity for the PMMA/SiC/CdS nanocomposites with frequency. As shown in this figure, it can be noticed that the conductivity rises with the increase in frequency that relates to the polarization effect and hopping mechanism [35]. As the SiC/CdS NPs' content is in-



Fig. 3. Variation of A.C. electrical conductivity for PMMA/SiC/CdS nanocomposites with frequency.

creased, the inorganic filler molecules start bridging the gap separating two the localized states and lowering the potential barrier between them, thereby, facilitating the transfer of charge carriers between two localized states [36, 37].

4. CONCLUSIONS

This study involves synthesis of PMMA/SiC/CdS nanocomposites and studying their A.C. electrical properties to employ in lightweight and low cost electronics fields. The results showed that the dielectric constant and dielectric loss of PMMA/SiC/CdS nanocomposites reduced while the electrical conductivity increased as frequency increases. The dielectric constant, dielectric loss and electrical conductivity of PMMA enhanced with a rise in the SiC/CdS NPs' content. The obtained results on A.C. electrical properties showed that the PMMA/SiC/CdS nanocomposites are appropriate for different nanoelectronics applications.

REFERENCES

- 1. D. A. Nasrallah and M. A. Ibrahim, *Journal of Polymer Research*, 29: 1 (2022); https://doi.org/10.1007/s10965-022-02943-5
- 2. N. Yaqub, W. A. Farooq, and M. S. AlSalhi, Heliyon, 6: 1 (2020);

https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05597

- A. Hazim, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, Transactions on Electrical and Electronic Materials, 21: 550 (2020); https://doi.org/10.1007/s42341-020-00210-2
- 4. A. Hazim, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 22: 185 (2021); https://doi.org/10.1007/s42341-020-00224-w
- A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 18, Iss. 4: 983 (2020); https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.983
- 6. D. Bakranova, B. Seitov, and N. Bakranov, *Chem. Engineering*, 6: 1 (2022); https://doi.org/10.3390/chemengineering6060087
- W. Li, C. Guo, C. Cui, J. Bao, G. Zhang, Y. Zhang, S. Li, and G. Wang, Materials, 15: 1 (2022); https://doi.org/10.3390/ma15051717
- H. Ahmed, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, Ukr. J. Phys., 65, No. 6: 533 (2020); https://doi.org/10.15407/ujpe65.6.533
- 9. H. Ahmed and A. Hashim, Silicon, 13: 1509 (2020); https://doi.org/10.1007/s12633-020-00543-w
- 10. H. Ahmed and A. Hashim, Silicon, 13: 1509 (2021); https://doi.org/10.1007/s12633-020-00620-0
- 11. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **13**: 4331 (2020); https://doi.org/10.1007/s12633-020-00723-8
- N. Al-Huda Al-Aaraji, A. Hashim, A. Hadi, and H. M. Abduljalil, Silicon, 14: 4699 (2022); https://doi.org/10.1007/s12633-021-01265-3
- 13. A. Hashim, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 32: 2796 (2021); https://doi.org/10.1007/s10854-020-05032-9
- A. Hashim, M. H. Abbas, N. Al-Huda Al-Aaraji, A. Hadi, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 33: 1 (2023); https://doi.org/10.1007/s10904-022-02485-9
- N. Al-Huda Al-Aaraji, A. Hashim, A. Hadi, and H. M. Abduljalil, Silicon, 14: 10037 (2022); https://doi.org/10.1007/s12633-022-01730-7
- 16. W. O. Obaid and A. Hashim, *Silicon*, 14: 11199 (2022); https://doi.org/10.1007/s12633-022-01854-w
- A. Hashim and N. Hamid, Journal of Bionanoscience, 12, No. 6: 788 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1591
- A. Hashim and Z. S. Hamad, Journal of Bionanoscience, 12, No. 4: 488 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1551
- D. Hassan and A. Hashim, Journal of Bionanoscience, 12, No. 3: 364 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1537
- A. Hashim and Z. S. Hamad, Journal of Bionanoscience, 12, No. 4: 504 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1561
- K. H. H. Al-Attiyah, A. Hashim, and S. F. Obaid, Journal of Bionanoscience, 12: 200 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1526
- D. Hassan and A. Hashim, Journal of Bionanoscience, 12, No. 3: 341 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1533
- D. Hassan and A. Hashim, Bulletin of Electrical Engineering and Informatics, 7, No. 4: 547 (2018); doi:10.11591/eei.v7i4.969
- 24. H. Ahmed and A. Hashim, Journal of Molecular Modeling, 26: 1 (2020); doi:10.1007/s00894-020-04479-1

- 25. H. Ahmed and A. Hashim, Transactions on Electrical and Electronic Materials, 22: 335 (2021); https://doi.org/10.1007/s42341-020-00244-6
- A. Hashim and Z. S. Hamad, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 18, Iss. 4: 969 (2020); https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.969
- 27. H. Ahmed and A. Hashim, Silicon, 14: 4079 (2021); https://doi.org/10.1007/s12633-021-01186-1
- S. Sagadevan, Z. Z. Chowdhury, and R. F. Rafique, *Materials Research*, 21, No. 2: e20160533 (2018); doi:10.1590/1980-5373-MR-2016-0533
- 29. R. Divya, M. Meena, C. K. Mahadevan, and C. M. Padma, Journal of Engineering Research and Applications, 4, Iss. 5: 1 (2014).
- 30. A. Y. Yassin, A. Raouf Mohamed, A. M. Abdelghany, and E. M. Abdelrazek, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29: 15931 (2018); https://doi.org/10.1007/s10854-018-9679-7
- M. Devendrappa, S. M. Ambalagi, S. Nagaraja, and B. Sannakki, AIP Conf. Proc., 1989: 020010-1 (2018); https://doi.org/10.1063/1.5047686
- Z. S. Hamad and A. Hashim, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 20, No. 1: 159 (2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.159
- M. A. Habeeb, A. Hashim, and A. Hadi, Sensor Letters, 15, No. 9: 785 (2017); doi:10.1166/sl.2017.3877
- 34. A. Hashim, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 32: 2796 (2021); https://doi.org/10.1007/s10854-020-05032-9
- A. Hashim and A. Jassim, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 20, No. 1: 177 (2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.177
- N. Al-Huda Al-Aaraji, A. Hashim, A. Hadi, and H. M. Abduljalil, Silicon, 14: 4699 (2022); https://doi.org/10.1007/s12633-021-01265-3
- A. Hashim and A. Jassim, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, No. 4: 883 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.883

© 2023 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні.

PACS numbers: 77.22.Ch, 77.22.Gm, 77.55.dj, 77.84.Lf, 81.05.Qk, 81.07.Pr, 82.35.Np

Enhanced Dielectric Properties of CeO₂/SiC-Nanostructures-Doped PVA to Use in Various Electronics Devices

Ahmed Hashim¹, Aseel Hadi², and M. H. Abbas³

¹College of Education for Pure Sciences, Department of Physics, University of Babylon, Hillah, Iraq ²College of Materials Engineering, Department of Ceramic and Building Materials, University of Babylon, Hillah, Iraq ³Department of Medical Physics, Al-Mustaqbal University College, Babylon, Iraq

In present work, fabrication of poly(vinyl alcohol) (PVA)/CeO₂/SiC nanocomposites with lightweight and low cost is investigated. The dielectric properties of PVA/CeO₂/SiC nanocomposites are studied. The results show that both the dielectric constant and the dielectric loss of PVA/CeO₂/SiC nanocomposites are decreased with an increasing in the frequency, while the electrical conductivity is increased as frequency increases. Dielectric constant, dielectric loss and electrical conductivity of PVA are increased with an increasing in the CeO₂/SiC-nanoparticles' concentration. The results on dielectric properties show that the PVA/CeO₂/SiC nanocomposites can be useful in various electronics applications.

У даній роботі досліджується виготовлення нанокомпозитів полівініловий спирт (ПВС)/CeO₂/SiC з полегшеною вагою та низькою вартістю. Досліджено діелектричні властивості нанокомпозитів ПВС/CeO₂/SiC. Результати показують, що як діелектрична проникність, так і діелектричні втрати нанокомпозитів ПВС/CeO₂/SiC зменшуються зі збільшенням частоти, тоді як електропровідність збільшується зі збільшенням частоти. Діелектрична проникність, діелектричні втрати й електропровідність ПВС збільшуються зі збільшенням концентрації наночастинок CeO₂/SiC. Результати стосовно діелектричних властивостей показують, що нанокомпозити ПВС/CeO₂/SiC можуть бути корисними в різних електронних застосуваннях.

561

Key words: nanocomposites, PVA, CeO_2/SiC nanoparticles, dielectric properties.

Ключові слова: нанокомпозити, ПВС, наночастинки CeO₂/SiC, діелектричні властивості.

(Received 9 February, 2023)

1. INTRODUCTION

Flexible composite materials have been receiving a great deal of attention in optical energy applications due to their remarkable electrical, thermal, mechanical, dielectric and optical properties versus the other traditional materials. Currently, polymer composites are of high interest in different energy applications because of their pliable characteristics and their easy to use. Huge attention has been given to reveal the optical properties of polymers, and to potentiate their implementations in optical energy applications [1]. In the class of new materials, polymer nanocomposites have grabbed more attention due to their enhanced electrical, optical and magnetic properties. These materials possess increased modulus and flame resistance, and are capable to preclude oxidation and agglomeration. These enhancements in properties are due to interaction between nanoparticles (NPs) and polymer matrix. Addition of nanoparticles into polymer matrix improves lifetime of nanoparticles, modifies the surface of nanoparticles by passivation defect states, provide low cost, ease of device fabrication and tuneable optical and electronic properties.

Nanocomposites on base of semi-conductor nanoparticles and polymer matrix are prospective materials for application in optoelectronics, for creation of luminescent materials, sensor, *etc.* [2-11].

Silicon carbide (SiC) is a robust ceramic material, and one of the hardest materials available. Due to its excellent properties (oxidation resistance, hardness, high-temperature resistance, and high strength), it has been utilized in different applications, such as nuclear, batteries, optics, photonics, high temperature applications, semi-conductors and electronic devices, coatings, friction, defence applications, healthcare applications in medical implants and devices, and humidity sensors [12].

 CeO_2 is an *n*-type semi-conductor metal oxide in which cerium belongs to the lanthanide group. In applications, CeO_2 provides electromagnetic screens for anti-reflection coverings and is used in colour TV tubes, glowing mantles, camera phone lenses, CD player lasers, ultra-modern chip systems and solar cells, vehicle exhaust catalysts, biomedicine and photocatalysis. Nanostructured CeO_2 poses

562

as the best UV absorber and is used as a preservative in polishes and coverings for wood additives to improve their UV stability. CeO_2 has been considered as an excellent semi-conducting photocatalytic material due to its moderate band-gap energy of 3.19 eV [13].

Polymers are generally used relating to their cost, fast treatment, high manufacturability, lightweight, chemical resistance [14– 16]. The poly(vinyl alcohol) (PVA) is water soluble, nontoxic semicrystalline material with high flexibility, which is generally used in the polymeric blends related to its excellent chemical and physical characteristics, good forming of film properties, non-carcinogenic, emulsifying capability, biocompatible and biodegradable characters. These exceptional properties allow it for pharmaceutical applications applicability, drug-coating agents, cosmetic and industries of surgical structures. PVA has found applications in number of fields including membranes, coatings, adhesives, sensors, batteries, fuel cells, textiles, papermaking, and biomedical frameworks [17–25].

The present work deals with fabrication of $PVA/CeO_2/SiC$ nanocomposites and investigation of the dielectric properties to employ in various electrical and electronics fields.

2. MATERIALS AND METHODS

Films of $PVA/CeO_2/SiC$ nanocomposites were prepared by using casting method. The PVA solution was fabricated by dissolving of 0.5 gm of PVA in distilled water (20 ml). The CeO_2/SiC NPs were added to the PVA solution with ratio 3:1 and different concentrations of 1.9 wt.%, 3.8 wt.%, and 5.7 wt.%.

The dielectric properties of $PVA/CeO_2/SiC$ nanocomposites' films were measured within the frequency range 100 Hz-5·10⁶ Hz by LCR meter (HIOKI 3532-50 LCR HI TESTER).

The dielectric constant (ε') was found by [26] as

$$\varepsilon' = C_p d / (\varepsilon_0 A), \tag{1}$$

where C_p represents the matter capacitance, d is the thickness, A is the area.

Dielectric loss (ε'') was calculated by [27] as

$$\varepsilon'' = \varepsilon' D, \tag{2}$$

where D is the dispersion factor.

The A.C. electrical conductivity was determined by [28] as

$$\sigma_{\text{A.C.}} = 2\pi\varepsilon' D\varepsilon_{0}.$$
 (3)

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figures 1 and 2 show the variation of dielectric constant and dielectric loss for $PVA/CeO_2/SiC$ nanocomposites with frequency respectively. The dielectric constant values are high at low frequencies. This is due to a large number of charges accumulating on the surface area of the polymer electrode (interfacial polarization) and induced dipoles. Additionally, at high frequency, electrons and atoms



Fig. 1. Dielectric constant variation for the $\mathrm{PVA}/\mathrm{CeO}_2/\mathrm{SiC}$ nanocomposites with frequency.



Fig. 2. Dielectric loss behaviour for the $\mathrm{PVA}/\mathrm{CeO}_2/\mathrm{SiC}$ nanocomposites with frequency.



Fig. 3. Behaviour of A.C. electrical conductivity for the $PVA/CeO_2/SiC$ nanocomposites with frequency.

exhibit displacement polarization, while interfacial and orientation polarization are restricted, resulting in a low charge on the films' surface [29].

From Figures 1 and 2, both the dielectric constant and the dielectric loss of PVA increase as CeO_2/SiC nanoparticles concentration increases. This result can be attributed to the increase in conductivity because of the increase charge-carrier density in polymer matrix [30].

Figure 3 represents the behaviour of AC electrical conductivity for $PVA/CeO_2/SiC$ nanocomposites with frequency. The conductivity is low at low frequencies that could be related to space charge polarization, suggesting non-Debye properties of the prepared composites examined. The conductivity value increases, when the frequency Fis increased. Furthermore, the conductivity values of the $PVA/CeO_2/SiC$ NPs were found to be greater than those of PVA, which implying the insertion of CeO_2/SiC NPs into the examined polymeric blend could enhance the charge conduction mechanism significantly rapidly. Furthermore, such enhancement may indicate an increase in disorder degree that regulates charge carrier movement and obtains the formation of a linked percolating chain that is suitable for the charge transfer mechanism [31].

4. CONCLUSIONS

This work includes a fabrication of PVA/CeO₂/SiC nanocomposites

and studying their dielectric properties to use in various electronics applications. The results showed that the dielectric constant and dielectric loss of $PVA/CeO_2/SiC$ nanocomposites decreased while the electrical conductivity increased with an increase in the frequency. Dielectric constant, dielectric loss and electrical conductivity of PVA increased with an increase in the CeO₂/SiC nanoparticles concentrations. The results of dielectric properties show the $PVA/CeO_2/SiC$ nanocomposites can be useful in various electronics applications.

REFERENCES

- 1. A. Atta, M.M. Abdelhamied, A. M. Abdelreheem, and M. R. Berber, *Polymers*, 13: 1 (2021); https://doi.org/10.3390/polym13081225
- A. Hashim, H. Ahmed, A. Yahya, A. Hadi, and M. A. Habeeb, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, No. 3: 681(2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.03.681
- A. Hashim, A. J. Kadham, A. Hadi, and M. A. Habeeb, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, No. 2: 327 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.327
- 4. A. Hashim, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, No. 3: 647 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.03.647
- M. Sajjad and A. Hashim, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, No. 4: 831 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.831
- H. Ahmed and A. Hashim, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, No. 4: 841 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.841
- A. G. Hadi, Z. Al-Ramadhan, and A. Hashim, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, No. 4: 865 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.865
- A. Hashim and A. Jassim, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, No. 4: 883 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.883
- A. Hashim and Z. S. Hamad, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, No. 4: 893 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.893
- A. Hashim and A. Jassim, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 20, No. 1: 177 (2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.177
- A. Hashim, B. H. Rabee, A. Hadi, and M. A. Habeeb, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 20, No. 2: 517 (2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.02.517
- M. Petousis, N. Vidakis, N. Mountakis, S. Grammatikos, V. Papadakis, C. N. David, A. Moutsopoulou, and S. C. Das, *Polymers*, 14: 1 (2022); https://doi.org/10.3390/polym14173492
- 13. A. Syed, L. S. R. Yadav, A. H. Bahkali, A. M. Elgorban, D. Abdul Hakeem, and N. Ganganagappa, *Crystals*, **10**: 1 (2020); doi:10.3390/cryst10090817
- 14. M. H. Rasheed, A. Hashim, and F. L. Rashid, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, No. 2: 347(2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.347
- A. Hashim and Z. S. Hamad, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 20, No. 1: 165 (2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.165
- A. G. Hadi, Z. Al-Ramadhan, and A. Hashim, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 20, No. 2: 535 (2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.02.535
- A. Hashim, A. J. K. Algidsawi, H. Ahmed, A. Hadi, and M. A. Habeeb, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, No. 1: 91 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.01.091
- A. Hashim, A. J. K. Algidsawi, H. Ahmed, A. Hadi, and M. A. Habeeb, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, No. 2: 353 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.353
- A. Yahya, H. Ahmed, A. Hashim, M. A. Habeeb, and A. Hadi, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, No. 3: 673 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.03.673
- A. Hashim, E. H. Abdullah, F. L. Rashid, and A. Hadi, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, No. 3: 697 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.03.697
- A. Hashim and Q. Hadi, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, No. 4: 873 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.873
- 22. Farhan Lafta Rashid, and Ahmed Hashim, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, No. 4: 905 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.905
- 23. Z. S. Hamad and A. Hashim, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii,
 20, No. 1: 159 (2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.159
- 24. B. Mohammed, H. Ahmed, and A. Hashim, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 20, No. 1: 187 (2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.187
- Y. Y. Mijbil and A. Hashim, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 20, No. 2: 497 (2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.02.497
- S. Ishaq, F. Kanwal, S. Atiq, M. Moussa, U. Azhar, and D. Losic, *Materials*, 13: 1 (2020); doi:10.3390/ma13010205
- E. Elbayoumy, N. A. El-Ghamaz, F. Sh. Mohamed, M. A. Diab, and T. Nakano, *Polymers*, 13: 1 (2021); https://doi.org/10.3390/polym13173005
- 28. H. M. Alhusaiki-Alghamdi, *Results in Physics*, 24: 1 (2021); https://doi.org/10.1016/j.rinp.2021.104125
- A. El Askary, M. El-Sharnouby, N. S. Awwad, H. A. Ibrahium, M. A. El-Morsy, M. O. Farea, and A. A. Menazea, *Physica B*, 637: 1 (2022); https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.413910
- 30. A. Hashim and Z. S. Hamad, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii,
 20, No. 2: 507 (2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.02.507
- A. A. Alrehaili, A. F. Gharib, A. El Askary, M. A. El-Morsy, N. S. Awwad, H. A. Ibrahium, and A. A. Menazea, *Optical Materials*, 129: 112497 (2022); https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112497

© 2023 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні.

PACS numbers: 06.60.Mr, 44.35.+c, 66.70.Lm, 72.80.Tm, 77.22.Ch, 81.05.Qk, 85.30.De

Electrophysical Properties and Thermal Conductivity of Reduced Graphene Oxide-ZnO Composite

B. Turko, V. Vasiliev, and V. Kapustianyk

Ivan Franko National University of Lviv, 50, Drahomanov Str., UA-79005 Lviv, Ukraine

The thermal conductivity of the composite materials based on the commercial ZnO micropowder with/without reduced graphene oxide (0.5 vol.%) powder dispersed in the polymethylsiloxane (silicone oil) is measured using the radial heat-flow method. The thermal conductivity of the composite material based on the commercial ZnO micropowder with an average particle size of 50 μ m is found to be of 1.2 W/(m·K). The thermal conductivity of the composite material on the base of ZnO and reduced graphene oxide is found to be of $7.5 \text{ W/(m \cdot K)}$. At room temperature, the values of the dielectric permittivity at the measuring electric-field frequencies of 50 Hz and 1 MHz as well as the specific bulk electrical resistance for the composites are obtained. The large values of the thermal conductivity and the dielectric permittivity as well as lower specific bulk electrical resistance of the reduced graphene oxide-ZnO composite are associated with the contribution of reduced graphene oxide, the Maxwell-Wagner-Sillars interfacial polarization, and formation of the microcapacitor structures. It is also necessary to take into account that water could be adsorbed onto the powders' surface in the process of composites' fabrication. The high performance of reduced graphene oxide-ZnO composite synthesized by the simple and facile process in this work shows promising potential in thermal control of the electronic devices.

Теплопровідність композитних матеріялів на основі промислового мікропорошку ZnO з порошком/без порошку відновленого графенового оксиду (0,5 об.%), дисперґованого в поліметилсилоксані (силіконовій олії), вимірювали методом радіяльного теплового потоку. Встановлено, що теплопровідність композитного матеріялу на основі промислового мікропорошку ZnO із середнім розміром частинок у 50 мкм становить 1,2 Вт/(м·К). Теплопровідність композитного матеріялу на основі ZnO та відновленого графенового оксиду склала 7,5 Вт/(м·К). За кімнатної температури одержано значення діелектричної проникности на частотах вимірювального електричного поля у 50 Гц і 1 МГц та питомого об'ємного електричного

опору для композитів. Великі значення теплопровідности та діелектричної проникности, а також менший питомий об'ємний електричний опір композиту відновленого графенового оксиду–ZnO пов'язані із внеском відновленого графенового оксиду, міжфазною поляризацією Максвелла– Ваґнера–Сілларса та формуванням мікроконденсаторних структур. Необхідно також враховувати, що в процесі виготовлення композитів на поверхні порошків може адсорбуватися вода. Висока продуктивність відновленого композиту графенів оксид–ZnO, синтезованого простим і легким процесом у цій роботі, демонструє перспективність у тепловому контролі електронних пристроїв.

Key words: reduced graphene oxide, zinc oxide, composites, thermal conductivity, dielectric constant, specific bulk electrical resistance.

Ключові слова: відновлений графенів оксид, оксид Цинку, композити, теплопровідність, діелектрична проникність, питомий об'ємний електричний опір.

(Received 14 December, 2022; in revised form, 15 December, 2022)

1. INTRODUCTION

As it is known, the thermal greases are used to remove heat from the heat-generating working elements of electronic devices, in particular, processors, chipsets, computer video accelerators, lasers, high-power LEDs, *etc.* Mostly, all thermal greases contain a polymer (for example, silicone oil) and various fillers-thickeners (for example, aluminium nitride, boron nitride, silver, aluminium oxide, zinc oxide, graphite) [1]. Graphene-based thermal conductive composites have come into notice in recent years [1-4]. A considerable number of works were devoted to enhancement of the thermal conductivity by increasing of the graphene content. However, it is impractical for the fabrication process when the grapheme content is too high [5]. The coefficient of thermal conductivity of graphene is varied within the range between 1500 W/(m·K) and 5800 W/(m·K) that is a record value for all the known materials [4, 6].

In general, graphene behaves as hydrophobic material. On the other hand, graphene with the functional groups, which is called reduced graphene oxide (rGO), possesses better stability due to the hydrogen bonding [7]. The thermal conductivity of the rGO can reach 2600 W/(m·K) and depends on the concentration of oxygen atoms in rGO [8]. The coefficient of thermal conductivity decreases, when the number of oxygen atoms increases [6].

At the same time, the number of publications concerning the thermal conductivity of the composite materials based on ZnO and rGO still is limited [9, 10]. One can note in this respect that we

could not find any literature data concerning the thermal properties of composite materials based on ZnO, rGO and polymethylsiloxane.

This work is concerned with study of the electrophysical parameters, such as specific bulk electrical resistance and dielectric permittivity as well as with the testing of the thermal conductive properties of the composites based on ZnO, rGO and polymethylsiloxane with the prospect of their application in the computer technique.

2. EXPERIMENT

The composite materials were produced by dispersing of ZnO micropowder with an average particle size of 50 μ m (99.7%, UKRZINC, Kyiv, Ukraine) with/without *r*GO powder (0.5 vol.%, purchased from Sigma-Aldrich, Saint Louis, USA) in the polymethylsiloxane PMS 1000 (silicone oil, SOFEX, Moscow, Russia). The silicone oil and the fillers were taken in a volume ratio of 3:7. According to the certificate of analysis obtained from Sigma-Aldrich, the *r*GO contained 83% of carbon and 4% of nitrogen by mass.

Determination of the thermal conductivity of the composites was carried out by radial heat-flow method [11].

The values of dielectric permittivity and specific bulk electrical resistance at room temperature and different frequencies of measuring electric field were obtained by LCR Meter IM3536-01 (HIOKI E. E. Corporation, Nagano, Japan).

The free software 'RealTemp' and 'CPU Burn-in v1.0' were used for testing of the thermally conductive composites. 'RealTemp' is a program for monitoring the temperature of computer-processor cores. It was designed for Intel Single Core, Dual Core, Quad Core and Core i7 processors. Each core in these processors has a digital thermal sensor. 'CPU Burn-in v1.0' is a program that 'heats' any processor with 'x86' architecture to the maximum possible operating temperature, accessible using a conventional software.

3. RESULT AND DISCUSSION

Figure presents the time dependences of the processor operating temperature measured starting from the moment of turning off the stable load of the computer, using different layers of composite material between the surfaces of the processor and the copper heatsink used for heat dissipation. It has been found that heat was removed much better when using a composite based on rGO powder.

At room temperature, the obtained values of the dielectric permittivity ε at the frequencies of electric measuring field v = 50 Hz



Fig. The time dependences of the processor operating temperature measured starting from the moment of turning off the stable load of the computer, using different layers of composite material between the surfaces of the processor and the copper heatsink used for heat dissipation: 1- composite based on ZnO and polymethylsiloxane; 2-composite based on ZnO, rGO and polymethylsiloxane.

or v = 1 MHz and specific bulk electrical resistance ρ (v = 50 Hz) for the two composites are given in Table.

The coefficients of thermal conductivity α of the investigated composites were calculated based on the following relation [11]:

$$\alpha = K \frac{\ln\left(r_1/r_2\right)}{2\pi l\left(T_1 - T_2\right)} UI , \qquad (1)$$

where K is the factor of the axial heat loss through the plugs of the measuring cell (it depends on the plug material and is calculated by reference to a sample with known thermal conductivity); r_1 and r_2 are the inner and outer radii of the cylindrical composite layer; T_1 and T_2 are the temperatures of the internal and external surfaces of the composite layers; l is the length of the cylindrical composite layer; U is the voltage on the heater; I is the current in a heater.

The values of the thermal conductivity of the composite materials based on ZnO powders with a grain size of 50 μ m without/with *r*GO calculated according to Eq. (1) were found to be equal to 1.2 W/(m·K) and 7.5 W/(m·K), respectively. The relative measurement error did not exceed 10%.

The thermal conductivity of the polymethylsiloxane is known to be equal $\alpha = 0.15$ W/(m·K) at room temperature [12]. Besides, it is known [13–15] that the coefficient of thermal conductivity of ZnO single crystals is in the range from 100 W/(m·K) up to 120 W/(m·K) and depends on the manufacturing technology and processing of the samples.

Parameter	Composite based on ZnO powder	Composite based on the ZnO and rGO powders
Specific bulk electrical resistance at frequency of 50 Hz, Ohm·cm	$4 \cdot 10^{10}$	8·10 ⁹
Dielectric constant at frequency of:		
50 Hz	8	60
1 MHz	6	43

TABLE. Room-temperature electrophysical parameters of the studied materials.

Large values of thermal conductivity and dielectric constant as well as lower specific bulk electrical resistance of the rGO–ZnO composite are associated with the physical properties of rGO ($\alpha = 2600$ W/(m·K), $\varepsilon = 1130$ ($\nu = 50$ Hz), $\rho = 1.4 \cdot 10^{-2}$ Ohm·cm) [8, 16, 17], Maxwell–Wagner–Sillars interfacial polarization [16, 18, 19] and formation of the microcapacitor structures [16, 18, 19]. The dielectric permittivity of water at room temperature is of about 80 [20]. It is much higher than the dielectric constants of silicone oil ($\varepsilon = 2.5$) [21] or zinc oxide ($\varepsilon = 8.5$) [22]; so, even a small amount of water in the composite can significantly affect its characteristics. Therefore, it is also necessary to take into account that water could be adsorbed onto the powders surface in the process of composites' manufacturing.

4. CONCLUSIONS

In summary, the coefficients of thermal conductivity of the composite materials based on the ZnO or ZnO with rGO (0.5 vol.%) powders dispersed in the polymethylsiloxane were determined by radial heat-flow method. They were found to be equal to 1.2 W/(m·K) and 7.5 W/(m·K), respectively. The difference in electrophysical properties of ZnO/polymethylsiloxane and rGO–ZnO/polymethylsiloxane composites is explained by the Maxwell–Wagner–Sillars interfacial polarization, microcapacitor structures and by the impact of reduced graphene oxide. The high performance of rGO–ZnO composite synthesized by a simple and facile process in this work shows promising potential in thermal control of the electronic devices.

REFERENCES

1. W. Xing, Y. Xu, C. Song, and T. Deng, Nanomaterials, 12: 3365 (2022);

https://doi.org/10.3390/nano12193365

- M. T. Phuong, P. V. Trinh, N. V. Tuyen, N. N. Dinh, P. N. Minh, N. D. Dung, and B. H. Thang, J. Nano- Electron Phys., 11: 05039 (2019); https://doi.org/10.21272/jnep.11(5).05039
- 3. C.-N. Hsu, K.-W. Lee, and C.-C. Chen, *Processes*, 9: 847 (2021); https://doi.org/10.3390/pr9050847
- 4. M. Sang, J. Shin, K. Kim, and K. J. Yu, Nanomaterials, 9: 374 (2019); https://doi.org/10.3390/nano9030374
- 5. D. Han, Y.-H. Zhao, Y.-F. Zhang, and S.-L. Bai, *RSC Adv.*, 5: 94426 (2015); https://doi.org/10.1039/C5RA16780A
- X. Mu, X. Wu, T. Zhang, D. B. Go, and T. Luo, Scientific Reports, 4: 3909 (2014); https://doi.org/10.1038/srep03909
- R. Kamatchi and K. G. Kannan, International Journal of Renewable Energy Research, 8: 313 (2018); https://doi.org/10.20508/ijrer.v8i1.6766.g7305
- Y. Zeng, T. Li, Y. Yao, T. Li, L. Hu, and A. Marconnet, *Adv. Funct. Mater.*, 29: 1901388 (2019); https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.076
- 9. H. Mandhare, D. P. Barai, B. A. Bhanvase, and V. K. Saharan, *Materials Research Innovations*, 24: 433 (2020); https://doi.org/10.1080/14328917.2020.1721809
- S. Biswas, S. Singh, S. Singh, S. Chattopadhyay, K. K. H. De Silva, M. Yoshimura, J. Mitra, and V. B. Kamble, ACS Appl. Mater. Interfaces, 13: 23771 (2021); https://doi.org/10.1021/acsami.1c04125
- 11. B. I. Turko, V. B. Kapustianyk, V. P. Rudyk, and Y. V. Rudyk, J. Nano-Electron. Phys., 8: 02004 (2016); https://doi.org/10.21272/jnep.8(2).02004
- 12. B. Kolade, K. E. Goodson, and J. K. Eaton, J. Heat Transf., 131: 052402 (2009); https://doi.org/10.1115/1.3013831
- U. Ozgur, X. Gu, S. Chevtchenko, J. Spradlin, S. Cho, H. Morkoc,
 F. H. Pollak, H. O. Everitt, B. Nemeth, and J. E. Nause, *J. Electron. Mater.*, 35: 550 (2006); https://doi.org/10.1007/s11664-006-0098-9
- D. I. Florescu, L. G. Mourikh, F. H. Pollak, D. C. Look, G. Cantwell, and X. Li, J. Appl. Phys., 91: 890 (2002); https://doi.org/10.1063/1.1426234
- C. F. Klingshirn, B. K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann, and J. Geurts, Zinc Oxide. From Fundamental Properties to Wards Novel Applications (New York: Springer: 2010), p. 359 (in German).
- Z. Chen, Y. Liu, L. Fang, P. Jiang, and X. Huang, *Appl. Surf. Sci.*, 470: 348 (2019); https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.150
- 17. A. Bhaumik and J. Narayan, J. Appl. Phys., 120: 105304 (2016); https://doi.org/10.1063/1.4962210
- W. Tuichai, A. Karaphun, and C. Ruttanapun, *Materials Research Bulletin*, 145: 111552 (2022); https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111552
- D. Wang, X. Zhang, J.-W. Zha, J. Zhao, Z.-M. Dang, and G.-H. Hu, Polymer, 54: 1916 (2013); http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2013.02.012
- S.-Y. Lo, A. Lo, L. W. Chong, L. Tianzhang, L. H. Hua, and X. Geng, *Modern Physics Letters B*, 10: 921 (1996); https://doi.org/10.1142/S0217984996001048
- 21. Y. Otsubo, KONA Powder and Particle Journal, 15: 43-43 (1997); https://doi.org/10.14356/kona.1997009
- U. Ozgur, Y. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. Cho, and H. Morkoc, J. Appl. Phys., 98: 041301 (2005); https://doi.org/10.1063/1.1992666

PACS numbers: 68.37.Hk, 81.05.ub, 81.15.Cd, 81.15.Gh, 84.60.Jt, 88.40.hj, 88.40.jj

Determination of Output Power of Si-CNT Solar Cell

Z. B. Ibraheem¹, M. M. Uonis¹, and M. A. Abed²

¹College of Science, Department of New and Renewable Energy, Mosul University, Mosul, Iraq ²College of Science, Department of Physics, Mosul University, Mosul, Iraq

Plasma-sputtering technique is used to deposit the carbon layers with different nanoscale thicknesses on the *p*-type silicon wafers. The scanning electron-microscope images show the grains' size growth and aggregation in clusters. The electrical properties of the junction behave as a solar cell, and this gives the proof of formation of the carbon nanotubes (CNT). Both the out power and the efficiency of the Si-CNT cells increase with carbonlayer thickness and light intensity.

Техніка плазмового напорошення використовується для нанесення вуглецевих шарів різної нанорозмірної товщини на *p*-типу кремнійові пластини. Зображення сканувального електронного мікроскопа показують зростання розмірів зерен і аґреґацію їх у кластери. Електричні властивості переходу поводяться як сонячний елемент, і це дає доказ утворення вуглецевих нанотрубок (ВНТ). Як вихідна потужність, так і ефективність елементів Si-BHT зростають зі збільшенням товщини вуглецевого шару й інтенсивности світла.

Key words: carbon nanotube, solar cells, p-n junction.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, сонячні елементи, *p*-*n*-перехід.

(Received 20 February, 2023; in revised form, 11 May, 2023)

1. INTRODUCTION

The importance of carbon as a chemical element comes from the

ability of its large atoms to bond with each other or with atoms of different chemical elements in different ways. This diversity in bonding gives a diversity of structural forms, including crystalline carbon such as graphite and fullerene, amorphous carbon and carbon nanoparticles, including carbon nanotubes, each of these shapes is characterized by different properties, including a low coefficient of friction, high thermal conductivity, optical transmittance, hardness, as well as being non-toxic or harmful to the environment. In 1985, Kroto and Smalley gave the name fullerene to clusters of carbon atoms that contain sixty carbon atoms C_{60} , which are a group of icosahedral symmetry closed molecules, and, because of the similarity between them and Buckminster's designs, R. Buckminster called them as 'buckminster fullerene', and for short, these molecules are called 'buckyballs' [1, 2].

Fullerene particles have attracted great interest in recent research because of their distinct electrical and mechanical properties, including high electrical conductivity, hardness, and others. Fullerene molecules are the basis for the construction of carbon nanotubes, because the ends of the carbon nanotubes are in the form of fullerene molecules [3]. Each carbon atom in the fullerene is aligned with three other carbon atoms and the positions of the carbon atoms in the fullerene molecule (C_{60}) are identical and are located at a fixed distance from the centre of the molecule (approximately 3.55 A) and the average distance between each Two adjacent carbon atoms of 1.44 Å and the fullerene (C_{60}) can be counted as a coiled graphite layer that generates a symmetric polyhedral shape consisting of 20 hexagonal rings and 12 pentagonal rings needed to form curved surfaces and this agrees with Euler's theorem. The carbon nanotubes are originally bi-directional strips of graphene wrapped around a specific axis to form a cylindrical shape with a diameter ranging between 50-0.4 nm, each carbon atom hybrid (sp^2) has three covalent bonds with three other carbon atoms, and the fourth electron is in unhybridized orbital π , and since the unit cell in graphene includes two atoms, there will be even numbers of electrons that can give the conductor or semiconductor properties of carbon nanotubes [4].

Different techniques have been used in the preparation of carbon nanotube such as hot-filament chemical vapour deposition (HF-CVD) [5-7], thermal chemical vapour deposition [8, 9], plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD) [10, 11], and laser ablation technique [12, 13].

In this study, different thickness of carbon nanolayers (30.5, 52.6 and 70.12 nm) have been used in the preparation of Si-CNT solar cell, carbon layers were examined using scanning electron microscope and measure the effect of the layer thickness and light in-

tensity on the solar cell out power.

Absorbance and transmittance index spectrum exhibits steady values for all concentrations along the range 300-550 nm before decreasing over the range 550-600 nm. The band gap was of 2.7 eV for the initial concentration, of 2.95 eV for the second concentration, and, finally, of 3.1 eV for the third concentration.

The structure of the films varies greatly throughout concentrations, as seen in scanning electron microscope images. X-ray spectrum show that the layers are crystalline completely, and peaks for all concentrations appear at the same 2θ with different intensities. In addition, the calculated grain size decreased with KOH concentration increasing.

Finally, the outcomes demonstrated the potential for producing a thin film from the semiconductor perovskite $CaZnO_3$, which makes it suitable for application in the production of solar cells and diodes.

2. EXPERIMENTAL METHOD

Carbon nanolayers have been deposited on silicon wafers to prepare Si-CNT junction using plasma-sputtering technique. The impurities expected to be formed on the surface of silicon strips can be divided into three categories, contamination fills, discreet particles and absorbed gas atoms, as a result of processing silicon strips during the preparation. In the process of cleaning the silicon wafers, chemical compounds are used as solvents for removing different types of impurities, and it includes a set of successive steps in which the silicon wafers is washed with distilled water for 2-3 minutes, washed with ethanol solution by ultrasonic for a period of 5-10 minutes, washed with distilled water for 2-3 minutes, washed with ultrasonic acetone solution for 5-10 minutes, washed with distilled water for 2-3 minutes and, then, immersed in HF hydrofluoric acid at a concentration of 9% for one minute to remove a layer of silicon dioxide generated as a result of oxidation, washed with distilled water for 2-3 minutes and finally immersed in acetone solution in order for the model to be dried directly [14, 15].

The plasma atomization technique was used to deposit a layer of carbon with different nanothicknesses 30.5, 52.6 and 70.12 nm of pure graphite columns (99.9%) in a vacuum chamber of 10^{-2} mbar in an atmosphere of argon gas, the device used in the plasma atomization process is Q150R S/E/ES shown in Fig. 1.

The device-specific variables are determined by the thickness and structure of the carbon deposited layer, which can be controlled according to the amount of current passing through the carbon column, the time of pulses and the number of pulses, as shown in Table 1.



Fig. 1. Photograph of the Q150R S/E/ES plasma atomization system.

TABLE 1. Values	of	variables	used	in	carbon	deposition.
------------------------	----	-----------	------	----	--------	-------------



Fig. 2. Samples structure and the circuit used for measurement.

TABLE 2. Values of variables used in gold deposition.

Parameter	Value
Material	Gold
Sputter current	70 A
Terminate thickness	70 nm
Tooling factor	5
Out gas time	30 second
Out gas current	50 A

Gold was used as the electrode for the Si–CNT junction; layers of gold were deposited on the top and back surfaces of the junction to measure the electrical properties as shown in Fig. 2. The variables used in gold deposition shown in Table 2.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Silicon wafers (*p*-type) have been used as a substrate to deposit different thickness of carbon nanolayers 30.5, 52.6 and 70.12 nm in the preparation of silicon-carbon nanotube junction Si-CNT; carbon layers have been examined using scanning electron microscope, and the effects of both the layer thickness and the light intensity on the solar cell out power were investigated.

Figure 3 show the scanning electron microscope (SEM) images of the carbon layers. The images showed aggregates of carbon nanoparticles, which took the form of clusters, and also showed a slight change in the size of the grains with the change in the thickness of the carbon layer, this is due to the fact that the plasma during the deposition process scrapes the carbon layer as a result of the proximity of the samples surfaces to the plasma, which will negatively affect the growth of the grains [17].

The effect of light intensity on the out power of the Si-CNT solar cell with different concentrations of carbon layer is shown in Fig. 3. The junction for all thicknesses behaves as a semiconductor of type n and this proves that the carbon nanotubes are of the multiwalled type because this type of tubes always behaves as a semiconductor [18]. The short circuit current and open circuit voltage



Fig. 3. Scanning electron microscope images of carbon layers with different thicknesses: a = 30.5 nm; b = 52.6 nm; c = 70.12 nm.



Fig. 4. The out power of the Si-CNT solar cells with different carbon light intensities (20, 40 and 60W) and layers thicknesses: a=30.5 nm; b=52.6 nm; c=70.12 nm.

Thick, nm	Power, W	<i>I</i> _{sc} , μΑ	V_{oc} , mv	FF	η
	60	18.2	17.2	0.576	0.30
30.5	40	13.1	13	0.493	0.13
	20	9.8	9.3	0.497	0.075
52.6	60	28.1	28.55	0.653	0.87
	40	22.1	23.5	0.519	0.45
	20	17.3	20.2	0.432	0.25
70.12	60	37.5	38.55	0.603	1.45
	40	28.1	33.9	0.498	0.79
	20	24	28.2	0.389	0.43

TABLE 3. Solar cell fill factor and efficiency with different carbon light intensities and layers thicknesses.

increases for all thicknesses of carbon layers as a result of the increase of carbon nanotube density as shown in Fig. 4 and Table 3.

The effect of thickness on the Si-CNT solar cell is shown in Fig. 5; the out power of the Si-CNT junction (at a constant light inten-



Fig. 5. The out power of Si-CNT solar cell with different carbon layer thickness.

sity of 60 W) increases with carbon layer thickness. The efficiency also increases with carbon layer thickness from 0.3 for the carbon layers with thickness of 30.5 nm to 0.87 for the carbon layers with thickness of 52.6 nm and, then, the efficiency becomes 1.45 for the carbon layers with thickness of 70.12 nm. This increase in efficiency with the thickness of the carbon layer could be due to the increase in the density of the carbon nanotubes as shown in Table 3.

4. CONCLUSIONS

The carbon nanotubes have been constructed on a p-type silicon wafer substrates without catalysts. Scanning electron microscope showed that the grain size increases slightly with layer thickness. The Si-CNT junction behaves as a solar cell; the out power and efficiency increases with carbon layer thickness and light intensity.

REFERENCES

- 1. Timothy D. Burchell, Carbon Materials for Advanced Technologies (The Boulevard-Langford Lane Kidlington-Oxford, UK: Elsevier Science Ltd 0x5 IGB: 1999).
- 2. Andreas Hirsch, Nature Materials, 9: 868 (2010).
- 3. T. Pradeep, Nano: The Essential, Understanding the Nanoscience and Nanotechnology (New Delhi: Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited: 2007).
- 4. Daniel Jay Hornbaker, *Electronic Structure of Carbon Nanotube Systems Measured with Scanning Tunneling Microscopy* (Ph.D. Thesis in Physics (Graduate College of the University of Illinois at Urbana-Champaign: 2003).
- 5. Edward H. Wahl, *Laser-Based Diagnostics of Diamond Synthesis Reactors* (Report No. TSD-136, The U.S. Department of Energy Basic Energy Sciences) (Stanford, California: Stanford University: 2001).

- 6. E. N. Ganesh, International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering (IJITEE), 2, Iss. 4: 311 (2013).
- E. N. Farabaugh, A. Feldman, and L. Robins, 2nd International Conference on the Now Diamond Science and Technology (Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, Ceramics Division: 1991), MD 20899.
- 8. Jurg Furer, Growth of Single-Wall Carbon Nanotubes by Chemical Vapor Deposition for Electrical Devices (Ph.D. Thesis) (Philosophisch-Naturwissenschaftlichen, Universitat Basel: 2006).
- M. Daenen, R. D. de Fouw, B. Hamers, P. G. A. Janssen, K. Schouteden, M. A. J. Veld, *The Wondrous World of Carbon Nanotubes*. 'A Review of Current Carbon Nanotube Technologies' (Phillips NAT-lab-Eindhoven University of Technology: 2003).
- Andrea Szaby, Caterina Perri, Anita Csaty, Girolamo Giordano, Danilo Vuono, and János B. Nagy, *Materials*, 3: 3092 (2010); https://doi.org/10.3390/ma3053092
- 11. Todd Steiner, Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications (Boston-London: Artech House Inc.: 2004).
- C. D. Scott, S. Arepalli, P. Nikolaev, and R. E. Smalley, Materials Science & Processing, Appl. Phys., A72: 573 (2001); https://doi.org/10.1007/s003390100761
- Muhammad Musaddique, Ali Rafique, and Javed Iqbal, Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences, 1: 29 (2011); https://doi.org/10.4236/jeas.2011.12004
- 14. Werner Kern, J. Electrochem. Soc., 137, No. 6: 1887 (1990); https://doi.org/10.1149/1.2086825
- 15. Wet-Chemical Etching and Cleaning of Silicon (Virginia Semiconductor Inc.: 2003).
- Mohammad M. Uonis, Bassam M. Mustafa, and Anwar M. Ezzat, World Journal of Nano Science and Engineering, 4, No. 2: 90 (2014); doi:10.4236/wjnse.2014.42012
- Mohammad M. Uonis, Bassam M. Mustafa, and Anwar M. Ezzat, World Journal of Nano Science and Engineering, 4, No. 3: 105 (2014); doi:10.4236/wjnse.2014.43014
- M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R. Saito, *Carbon*, 33, No. 7: 883 (1995); https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00017-8

© 2023 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні.

PACS numbers: 65.80.-g, 68.37.Hk, 77.22.Ch, 77.80.Bh, 78.67.Bf, 81.07.Wx, 82.60.Qr

Size Effect of Submicron Barium-Titanate Particles on Its Phase Transitions and Dielectric Properties

A. R. Imamaliyev¹, I. R. Amiraslanov¹, F. F. Yahyayev¹, and A. A. Hadiyeva²

¹Institute of Physics, Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan, 131, H. Javid Ave., AZ1143 Baku, Azerbaijan
²Azerbaijan State Oil and Industry University, 20, Azadlig Str., AZ1010 Baku, Azerbaijan

The structure, dielectric properties, and phase transitions of ferroelectric barium-titanate (BaTiO₃) particles with sizes of 100, 200, 300, 400, and 500 nm are investigated by powder-diffractometry techniques, lowdimensional dielectric spectroscopy and differential scanning calorimetry (DSC), respectively. Analysis of the x-rays' diffraction spectra shows that, at room temperature for particles of all sizes, there are no signals corresponding to the cubic phase that contradicts the widely used coreshell model. As shown, the transition from cubic phase to tetragonal one shifts downward with a decrease in the BaTiO₃-particle size. For particles with a size of 100 nm, this shift is anomalously large and is of about 80°C. The cubic-tetragonal phase-transition enthalpy for these particles is higher by an order of magnitude in comparison with particles of other sizes. The peak corresponding to the tetragonal-orthorhombic transition is not found in the DSC thermogram in the case of 200 nm size particles. These particles are also distinguished by a significantly high value of the dielectric constant, which will make it possible to use these particles as the main component of superparaelectric materials in the future. The results are discussed to reconcile them with each other.

Структуру, діелектричні властивості та фазові переходи сеґнетоелектричних частинок барію титанату (BaTiO₃) розмірами у 100, 200, 300, 400 та 500 нм досліджено методами порошкової дифрактометрії, низькорозмірної діелектричної спектроскопії та диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) відповідно. Аналіза спектрів дифракції Рентґенових променів показує, що за кімнатної температури для частинок будьякого розміру відсутні сиґнали, які відповідають кубічній фазі, що су-

перечить широко використовуваному моделю ядро-оболонка. Показано, що перехід від кубічної фази до тетрагональної зміщується вниз зі зменшенням розміру частинок $BaTiO_3$. Для частинок розміром у 100 нм цей зсув аномально великий і становить близько 80°С. Ентальпія фазового переходу від кубічної фази до тетрагональної для цих частинок на порядок вище в порівнянні з частинками інших розмірів. Пік, що відповідає переходу з тетрагональної фази в орторомбічну, не виявляється в термограмі ДСК у випадку частинок розміром у 200 нм. Ці частинки також вирізняються значно високим значенням діелектричної проникности, що уможливить у майбутньому використовувати ці частинки в якості основного компонента суперпараелектричних матеріялів. Результати обговорюються, щоб узгодити їх один з одним.

Key words: barium titanate, ferroelectric, phase transition, dielectric permittivity.

Ключові слова: титанат барію, сеґнетоелектрик, фазовий перехід, діелектрична проникність.

(Received 14 January, 2023)

1. INTRODUCTION

The crystal of barium titanate (BaTiO₃), being a representative of perovskites, exhibits a strong ferroelectric property. The value of spontaneous polarization for the bulk sample at room temperature reaches 26 μ C/cm² [1]. Due to this property, BaTiO₃ is widely used in various elements of electronic devices. These include nonlinear and supercapacitors, memory devices, infrared detectors, mechanical stress sensors, ultrasonic generators, *etc.* [2–4]. A thin film of barium titanate deposited on the silicon surface significantly increases the efficiency of solar cells, exhibiting light-trapping properties [5].

Recently, barium titanate-based nanocomposites made it possible to expand the application of this material. The main idea is that, by constructively combining the ferroelectric properties of $BaTiO_3$ with the properties of other functional materials, one can achieve high performance, and in some cases, obtain qualitatively new properties or effects [6, 7]. For example, barium titanate-based composites are used in energy and charge storage devices, multilayer capacitors, *etc.* [8–10].

In the last 20 years, the number of works devoted to liquid crystal-based nanocolloids has been rapidly growing. A summary of these works can be found in reviews [11-13]. The researchers hope that BaTiO₃ nanoparticles can be used in liquid crystal displays in the future since the addition of these particles to liquid crystal in a tiny amount leads to tremendous improvements in the main electrooptical characteristics: lowering the threshold voltage and switching time.

In some cases, as noted above, qualitatively new effects arise [14-17]. A good example is the electromechanical effect with memory in the isotropic phase of liquid crystal [18].

To optimize the characteristics when using composites and colloidal systems based on submicron $BaTiO_3$ particles, it is necessary to find out how the structure and properties of these particles change in comparison with a bulk sample. For example, in Ref. [19], a core-shell model was proposed to explain the anomalous dielectric behaviour of the $BaTiO_3$ composite [20]. According to this model, submicron $BaTiO_3$ particles consist of a core with tetragonal symmetry and a thin shell with cubic symmetry. The thickness of the cubic shell, according to experimental data, is of 5–10 nm. Some works theoretically explain this model [21].

Another fundamental task when working with $BaTiO_3$ -based composites and colloids is to establish the critical particle size, below which the ferroelectric property disappears. There is a great disagreement in the experimental data in this matter. It was stated in Ref. [22] that the spontaneous polarization of $BaTiO_3$ particles disappears at a size of 120 nm; in another study [23], it is considered that this size is equal to 10 nm. Analysing all previous works, Sedykh *et al.* [24] concluded that this discrepancy was associated with the method of obtaining $BaTiO_3$ particles, rather than with the difference in experimental methods.

To help eliminate the above uncertainties, in this work, the structure, dielectric properties, and phase transitions of $BaTiO_3$ particles with sizes of 100, 200, 300, 400, and 500 nm are studied by x-ray diffraction (XRD), low-frequency dielectric spectroscopy (LFDS) and differential scanning calorimetry (DSC) methods.

2. EXPERIMENT

Barium titanate particles were purchased from the US Nano Research Company. The image of these particles taken in a scanning electron microscope JOEL JSM-767F (Fig. 1, a-e) shows a good enough monodispersity of the samples.

The x-ray diffraction analysis of the samples was carried out in a Bruker D2-Phaser (CuK_{α}) diffractometer at the temperature of 22°C. The crystal lattice parameters were determined using the EVA and TOPAS programs by the Rietveld method [25]. These parameters were further corrected by using the LeBail refinement method [26].

To study the dielectric properties of the BaTiO₃ particles, they



Fig. 1. a-f—view of BaTiO₃ particles in a scanning electron microscope, e—view of the mixture of oleic acid and 300 nm size BaTiO₃ particles in an optical microscope at ×1200 magnification.

were mixed with oleic acid. The volume fraction of particles of all sizes was of 43%. Figure 1, *e* shows the view of such a mixture in a microscope (Carl Zeiss Yena) at 1200-fold magnification. Before the measurement, the mixture was filled into a special cell. The cell consists of two plane-parallel glass plates, the inner surfaces of which are covered with a transparent conductive indium-tin oxide (ITO) layer. The thickness of the mixture in the cell was fixed with a teflon spacer. The dielectric permittivity (ε_m) of the mixture is determined by the electrical capacitance of the cell:

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon \frac{s}{d}, \qquad (1)$$

 $\varepsilon_0 = 8.85 \text{ pF/m}$ is the electric constant; $d = 30 \text{ }\mu\text{m}$ and $S = 1 \text{ cm}^2$ are the thickness and the surface area of the sample, respectively.

The cell capacitance was measured in an LCR-meter IET 1920 in the frequency range of 20 Hz-1 MHz. The test signal amplitude was of 1 V.

The formula for heterogeneous mixtures was used to calculate the dielectric permittivity of $BaTiO_3$ particles from the dielectric permittivity of the mixture [27]:

$$\frac{\varepsilon_p - \varepsilon}{\varepsilon_p - \varepsilon_m} \left(\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon}\right)^{1/3} = 1 - f; \qquad (2)$$

 ε , ε_m , and ε_p are dielectric permittivities of the mixture, medium (oleic aside), and BaTiO₃ particles, respectively.

Phase transitions occurring in $BaTiO_3$ particles were investigated in a differential DSC NETZSCH Phoenix 204 F1 differential scanning calorimeter in the heating mode at the rate of 5°C/min.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

Figure 2 shows the diffraction spectra obtained from samples of BaTiO₃ with sizes of 100, 200, 300, 400, and 500 nm. The lattice parameters of samples refined using the LeBail refinement method [26] confirm that they belong to a tetragonal structure. The results are as follow: space group is *P4mm*, a = 3.9944(1) Å, c = 4.0362(2) Å, v = 64.398(4) Å³, $R_{\text{Bragg}} = 0.776\%$.

According to US NANO data, BT particles are characterized by a cubic system with sizes smaller than 100 nm. We see the absence of many maxima in particles with a size of 100 nm. This gives grounds to assume that these particles belong to the class of a cubic crystal. However, we were cautious about this thought and again analysed the situation. When comparing the full width corresponding to the half-height of the maxima (FWHM), we note that, for particles with a size of 100 nm, it has a greater value. The closeness of the values of the parameters a and c of the tetragonal lattice leads to the appearance of closely spaced groups of peaks



Fig. 2. Powder diffraction spectra obtained from samples of $BaTiO_3$ with various sizes.

 $(2\theta \cong 45^{\circ}, 51^{\circ}, 56^{\circ}, 66^{\circ}, etc.)$ in the case of large BaTiO₃ particles. At the same time, we found that the total width of the peak groups in the case of large particles is equal to the width of the 100 nmsize particles. This means, in our opinion, the absence of a transition to the cubic phase. There is simply a decrease in the resolution in the spectrum due to the overlap of the broadened peaks in the groups in the case of particles with a size of 100 nm. Note once again that, if a transition to the cubic phase took place with a decrease in the size of $BaTiO_3$ particles, then, the group of peaks should have gathered into one point, as a result of which the width of the peaks in the spectrum of the 100 nm size particle should have been sharply reduced. In this case, the widths of all peaks should have been close to the width of a single peak $2\theta \cong 39^{\circ}$, which we do not observe for 100 nm-size particles. Thus, at 22°C, the barium-titanate particles with the size of 100 nm also belong to the tetragonal class but probably with a lesser degree of perfection.

According to classical works [28], above 120° C, a bulk crystal of barium titanate possesses a cubic lattice exhibiting paraelectric property and, upon cooling below this temperature, it transforms into a tetragonal phase with a ferroelectric property. Upon further cooling just below room temperature (5–10°C), another modification occurs, the tetragonal lattice transitions to an orthorhombic lattice. At submicron sizes, these transitions can shift or even disappear due to the increasing role of surface effects [29, 30]. Thermograms taken in differential scanning calorimeter at different particle sizes are shown in Fig. 3. The smoothness of the curves corresponding to



Fig. 3. DSC thermograms of $BaTiO_3$ at different particle sizes in heating mode.

large particles (400 nm and 500 nm) most likely is related to the rearrangement of the domain boundaries within these particles. The temperatures ($T_{o\ t}$ and $T_{t\ c}$) and enthalpies ($\Delta H_{o\ t}$ and $\Delta H_{t\ c}$) of the orthorhombic-tetragonal and tetragonal-cubic phase transitions were determined from these thermograms. The results are summarized in Table 1.

Figure 4 shows the frequency dependence of the real part of the dielectric permittivity of the mixtures of oleic and BT particles with different sizes.

TABLE 1.

Size of BaTiO ₃ particles	100 nm	200 nm	300 nm	400 nm	500 nm
ΔH_{o-t} , J/g	0.098		0.222	0.261	0.362
${T}_{o-t},~^{\circ}\mathrm{C}$	5.5		7.4	5.1	9.1
$\Delta {f H}_{t-c},~{f J}/{f g}$	4.273	0.341	0.391	0.495	0.493
${T}_{t-c}$, °C	39.6	119.0	122.1	123.7	124.6



Frequency, Hz

Fig. 4. Frequency dependence of the dielectric permittivity of the mixtures of oleic and $BaTiO_3$ particles with different sizes.

TABLE 2.

Size of particle	100 nm	200 nm	300 nm	400 nm	500 nm
Dielectric permittivity of mixtures	15.9	31.1	24.3	22.1	19.2
Dielectric permittivity of particles	67.4	911.2	223.5	158.3	108.8

Table 2 presents some important data extracted from these dependencies. The second row shows the dielectric constant of mixtures with barium titanate particles at 2 kHz. Using the formula (2) for effective dielectric permittivity of two-component heterogeneous systems, we can calculate the dielectric permittivity of BT particles with different sizes, which are shown in the third row of the table.

The most interesting results of DSC measurements are as follows. Small values of phase transition enthalpies show that both tetragonal-cubic and orthorhombic-tetragonal transitions are weak firstorder transitions (the exceptions are 100 nm size particles). The temperature of the transition from tetragonal to cubic phase shifts downward with decreasing particle size. The magnitude of the shift is a few degrees, but for particles with a size of 100 nm, this shift is anomalously large and is approximately of 80°C. The enthalpy of the tetragonal-cubic phase transition for these particles is also higher by an order compared to other sizes. Another anomaly is related to 200 nm-size particles, for which the orthorhombictetragonal phase transition disappears (or is not observed, since DSC measurements are performed in the range from 0°C to 150°C).

Regarding dielectric measurements, the dielectric permittivity of particles increases with decreasing particle size, reaching a sharp maximum at 200 nm.

The small value of the dielectric permittivity of barium-titanate particles at a size of 100 nm is associated, as follows from a comparison of the experimental data, not with the disappearance, but with the weakening of the ferroelectric properties. This is confirmed by both x-ray data (at room temperature, these particles belong to the tetragonal class with a lesser degree of perfection) and DSC thermograms (transition from tetragonal phase to cubic phase takes place at 39° C).

As noted above, particles with a size of 200 nm attract attention with their high dielectric permittivity values. Similar results have been obtained before. For example, work by Wada *et al.* [19] found that, at the size of particles of 140 nm (in another paper, 58 nm [31]), the dielectric permittivity of BaTiO₃ particles takes the maximum value. The authors attributed this to the monodomain structure of BaTiO₃ particles. Most likely, the disappearance of the orthorhombic-tetragonal phase transition is also related to this phenomenon.

The presence of non-zero spontaneous polarization due to monodomain structure increases the value of free energy by $P_S^2/[2(\varepsilon-1)\varepsilon_0]$ (P_S is the spontaneous polarization of particles). In addition, this, in turn, leads to suppression of the orthorhombic-tetragonal phase transition or a strong shift in the transition to the low-temperature region.

4. CONCLUSION

The decrease in the size of submicron barium-titanate particles is reverberated through their structure and physical properties due to the increased role of the surface. This is confirmed by both x-ray studies and calorimetric and dielectric measurements. The most interesting results are obtained for particles with sizes of 100 nm and 200 nm: 1) a high value of dielectric permittivity and absence of orthorhombic-tetragonal phase transition for 200 nm size particles; 2) a sharp change in the temperature and heat of the ferroelectric transition from the tetragonal phase to the cubic one at a particle size of 100 nm. The first result, in our opinion, is related to the monodomain structure of these particles. Moreover, the second result is related to the deformation of the crystal structure of 100 nm-size particles.

REFERENCES

- Karin M. Rabe, Matthew Dawber, Céline Lichtensteiger, Charles H. Ahn, and Jean-Marc Triscone, *Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective*, 105: 1 (2007); https://doi.org/10.1007/978-3-540-34591-6_1
- 2. J. Scott, Ferroelectric Materials for Energy Applications (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2018).
- 3. K. Uchino, Ferroelectric Devices (CRC Press: 2011).
- Burcu Ertuğ, American Journal of Engineering Research (AJER), 2, No. 8: 1 (2013); https://www.ajer.org/papers/v2(8)/A0280107.pdf
- 5. A. K. Sharma, B. G. Priyadarshini, B. R. Mehta, and D. Kumar, *RSC Advances*, 5: 59881(2015): https://doi.org/10.1039/C5RA07923C
- Yu. Garbovskiy, O. Zribi, and A. Glushchenko, Emerging Applications of Ferroelectric Nanoparticles in Materials Technologies, Biology and Medicine, http://dx/doi/org/10.5772/52616
- 7. Markys G. Cain, Characterisation of Ferroelectric Bulk Materials and Thin Films (Springer: 2014).
- K. P. Jayadevan and T. Y. Tseng, Journal of Material Science: Materials of Electronics, 3, No. 8: 3439: (2002); https://doi.org/10.1023/A:1016129318548
- S. Salemzadeh, A. Mellinger, and G. Caruntu, ACS Applied Materials, 20, No. 6: 17506 (2014); http://dx/doi.org/10.1021/am502547h
- P. N. Nikolarakis, I. A. Asimakopoulos, and L. Zoumpoulakis, Journal of Nanomaterials, Article ID 7023437: 1 (2018); https://doi.org/10.1155/2018/7023437
- A. Glushchenko, Ch. Cohen, J. West, F. Li, E. Büyüktanır, and Y. Reznikov, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 453: 227 (2006); https://doi.org/10.1080/15421400600653852
- Y. Reznikov, Ferroelectric Colloids in Liquid Crystals: Chemistry, Physics, and Applications (Liquid Crystals Beyond Displays) (Ed. Q. Li) (Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.: 2012), p. 403.

- 13. Y. Reznikov, A. Glushchenko, and Y. Garbovskiy, Ferromagnetic and Ferroelectric Nanoparticles in Liquid Crystals (Liquid Crystals with Nano and Microparticles (Eds. J. Lagerwall and G. Scalia) (World Scientific Publishing: 2016), p. 657.
- H.-H. Liang and J.-Y. Lee, Enhanced Electro-Optical Properties of Liquid Crystals Devices by Doping with Ferroelectric Nanoparticles (Ferroelectrics— Material Aspects) (Eds. M. Lallart) (Croatia: Intech Web. Org.: 2011), p. 193.
- T. D. Ibragimov, A. R. Imamaliyev, and G. M. Bayramov, *Optik*, 127: 1217 (2016); https://doi.org/ 10.1016/j.ijleo.2015.10.225
- T. D. Ibragimov, A. R. Imamaliyev, and G. M. Bayramov, Ferroelectrics, 495: 62 (2016): doi:10.1080/00150193.2016.1136732
- 17. A. R. Imamaliyev, Sh. A. Humbatov, and M. A. Ramazanov, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 9: 824 (2018).
- 18. R. Basu, Phys. Rev. E, 89: 022508 (2014); https://doi.org/10.1103/PhysRevE.89.022508
- 19. S. Wada, T. Hoshina, H. Yasuno, S.-M. Nam, H. Kakameto, H. Tsurumi, and M. Yashima, *Journal of Korean Physical Society*, **46**, No. 1: 303 (2005).
- 20. M. Anliker, H. R. Brugger, and W. Kanzig, *Helvetica Physica Acta*, 27: 99 (1954).
- C. Fang, D.X. Zhou, and Sh. P. Gong, *Physica B*, 406: 1317 (2011); doi:10.1016/j.physb.2011.01.024
- 22. M. Tanaka and Y. Makino, Ferroelectrics Lett., 24: 13(1998); https://doi.org/10.1080/07315179808204451
- 23. K. Uchino, E. Sadanaga, and T. Hirose, Journal of American Ceramic Society, 72: 1555 (1989).
- P. Sedykh, D. Michel, E. Charnaya, and J. Haase, *Ferroelectrics*, 400: 135 (2010); https://doi.org/10.1080/00150193.2010.505514
- 25. *Powder Diffraction: Theory and Practice* (Eds. R. E. Dinnebier and S. J. L. Billinge) (Cambridge: RSC Publisher: 2008).
- 26. V. K. Pecharsky and P. Y. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials (Springer: 2022).
- 27. G. R. Gorur, *Dielectrics in the Electric Field* (CRC Press-Taylor and Francis Group: 2017).
- 28. Ch. Kittel, Introduction to Solid State Physics (John Willey and Sons Inc.: 2005).
- 29. K. Binder, Ferroelectrics, 73: 43 (1987).
- J. Yu and J. Chu, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology (Ed. H. S. Nalwa) (2004), vol. 6, p. 389.
- T. Hoshina, H. Yasuno, H. Kakameto, T. Tsurumi, and S. Wada, *Ferroelectrics*, 353: 55 (2007); http://dx.doi.org/10.1080/00150190701367069

PACS numbers: 61.72.Mm, 68.35.Ct, 68.37.Ps, 68.55.A-, 68.55.J-, 81.15.Cd, 81.15.Gh

Surface Morphology of (La_{0.06}Ga_{0.94})₂O₃:Eu Thin Films

O. M. Bordun¹, B. O. Bordun¹, I. I. Medvid¹, M. V. Protsak¹, K. L. Biliak¹, I. Yo. Kucharskyy¹, D. M. Maksymchuk¹, I. M. Kofliuk¹, and D. S. Leonov²

¹Ivan Franko National University of Lviv, 50, Drahomanov Str., UA-79005 Lviv, Ukraine ²Technical Centre, N.A.S. of Ukraine, 13, Pokrovska Str., UA-04070 Kyiv, Ukraine

Thin films of $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$:Eu are obtained by radio-frequency (RF) ionplasma sputtering in an argon atmosphere on single-crystal NaCl and amorphous υ -SiO₂ substrates. The study of the surface morphology of thin films by atomic force microscopy (AFM) shows that the average diameter of crystallites forming the film increases from 23 nm to 48 nm, when there is switching from NaCl to υ -SiO₂ substrates. The heat treatment of films on υ -SiO₂ substrates in an argon atmosphere leads to the increase in the average grain diameters to 68 nm and, accordingly, the root-meansquare roughness from 0.5 nm to 6.1 nm. The analysis of the distributions of crystallites by diameter and volume is carried out, and it is proposed that, in the process of RF sputtering, secondary grains grow, and in the process of high-temperature heat treatment, secondary and tertiary grains grow.

Методом високочастотного (ВЧ) йонно-плазмового розпорошення в атмосфері арґону на монокристалічних підкладинках NaCl та аморфних підкладинках υ -SiO₂ одержано тонкі плівки (La_{0,06}Ga_{0,94})₂O₃:Eu. Дослідження морфології поверхні тонких плівок методом атомно-силової мікроскопії показали, що з переходом від підкладинок NaCl до υ -SiO₂ зростає середній діяметер кристалітів, які формують плівку від 23 нм до 48 нм. Термооброблення плівок на підкладинках з υ -SiO₂ в атмосфері арґону приводить до зростання середніх діяметрів зерен до 68 нм і, відповідно, середньоквадратичної шерсткости від 0,5 нм до 6,1 нм. Проведено аналізу розподілів кристалітів за діяметром і за об'ємом та запропоновано, що у процесі ВЧ-напорошення відбувається зростання вторинних зерен, а у процесі високотемпературного термооброблення

відбувається зростання вторинних і третинних зерен.

Key words: gallium oxide, europium activator, thin films, crystallites, surface morphology.

Ключові слова: оксид Ґалію, європійовий активатор, тонкі плівки, кристаліти, морфологія поверхні.

(Received 28 July, 2023)

1. INTRODUCTION

Metal oxide materials play an important role among new functional materials for electronics. They are used in the creation of displays, scintillators, and means for recording and visualizing information. In this regard, pure and activated films based on β -Ga₂O₃ are widely used as thin-film materials, which are promising for field-effect transistors, luminescent displays, gas sensors, and UV-transparent electrodes [1-5]. In general, the optical and electrical characteristics of thin films based on β -Ga₂O₃ are determined by the methods of their preparation, deposition modes, substrate type, and processing technology as well as the introduction of impurities that can purposefully change the spectral-luminescent and electrophysical properties of these films. To this end, thin films with the chemical composition $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$:Eu were studied in this work, in which some Ga³⁺ ions were replaced by isovalent La³⁺ ions, that did not require local compensation of the electric charge. This substitution is because La_2O_3 films are also quite promising in terms of their use in optoelectronic and luminescent technology [6-8]. This also allows for a better study of luminescence centres in thin films based on β - Ga_2O_3 , since the luminescence efficiency in these films is largely determined by the peculiarities of recombination processes, which are usually caused by luminescence centres of defective origin. The use of the Eu^{3+} ion as an activator is due to the fact that a number of films activated by this ion are quite promising red phosphors, which are widely used in optoelectronics [9–12].

In general, the question of the physical properties of thin films is complicated by the fact that films do not always have a perfect structure and can be polycrystalline, amorphous, or contain inclusions of other phases. Obtaining the required and stable reproducible properties of polycrystalline films is further complicated by the presence of intergranular boundaries (IGBs). The physical properties of polycrystalline thin films are largely determined not only by the material properties but also by the energy levels arising from the presence of the IGBs. It is clear that such levels are also determined by the size of the crystallites, which form the thin films. This has led to the structural studies of $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$: Eu thin films reported in this paper. The films were obtained by the method of RF ionplasma sputtering, which is optimal for obtaining homogeneous semiconductor and dielectric films [13].

2. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

Thin films of $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$:Eu with a thickness of $0.2-1.0 \mu m$ were obtained by RF ion-plasma sputtering on single-crystal NaCl substrates and amorphous fused quartz υ -SiO₂ substrates. The RF sputtering was carried out in an argon atmosphere in a system using the magnetic field of external solenoids for compression and additional ionization of the plasma column. After the films were deposited on υ -SiO₂ substrates, they were heat treated in argon at $1000-1100^{\circ}C$. The starting materials were La_2O_3 , Ga_2O_3 , and Eu_2O_3 of the 'oc. \triangleleft .' grade. The concentration of the Eu^{3+} activator was 1 mol.%.

The structure and phase composition of the obtained films were studied by x-ray diffraction analysis (with Shimadzu XDR-600). The analysis of the diffractograms showed that the structure of these films corresponds to the monoclinic crystal structure of β -Ga₂O₃ and the results obtained are close to those obtained earlier for thin films of β -Ga₂O₃ and (Y_{0.06}Ga_{0.94})₂O₃ [14]. In particular, for polycrystalline (La_{0.06}Ga_{0.94})₂O₃:Eu films, the predominant orientation of the films is observed in the (110), (002), (111), and (512) planes.

Using an OXFORD INCA Energy 350 energy dispersive spectrometer, elemental analysis of the samples was performed at several points on the surface of the films. The calculations confirmed that the percentage of components in the obtained films corresponded to their percentage in the compound $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$:Eu.

The surface morphology of the films was studied using an INTEGRA TS-150 atomic force microscope (AFM).

3. RESULTS AND DISCUSSION

Microphotographs of the surface of $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$:Eu films obtained by RF ion-plasma sputtering on NaCl and υ -SiO₂ substrates without heat treatment and after heat treatment in an argon atmosphere are shown in Fig. 1. The topography of the samples was quantitatively characterized by standard parameters: root-meansquare (RMS) roughness, maximum grain height, average grain diameter, average grain area, and grain volume, which were calculated from AFM data for areas of the same size (1000×1000 nm). The characteristic parameters of $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$: Eu thin films on different substrates without heat treatment and after heat treatment in an argon atmosphere are given in Table 1. As can be seen from the results obtained, different types of substrates and the presence of heat treatment have a significant effect on the size of crystal grains and surface roughness of the films.

The analysis of AFM images (Fig. 1) and crystal grain parameters (Table) of the surface of $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$:Eu films shows that the films deposited on an amorphous substrate are formed from larger grains, than when sputtered on a single-crystal substrate with NaCl. Even larger crystallite sizes occur after heat treatment of the films. This increase in crystalline grain size and, in particular, the increase in the average grain diameter and RMS roughness indicate



Fig. 1. Images of the surface morphology of $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$: Eu thin films obtained by RF sputtering without heat treatment on NaCl (a, b) and v-SiO₂ (c, d) substrates and after heat treatment in an argon atmosphere on v-SiO₂ substrates (e, f). Images a, c and e are two-dimensional, b, d and f are three-dimensional.



Continuation of Fig. 1.

TABLE. Crystalline grain parameters of thin films (La_{0.06}Ga_{0.94})₂O₃:Eu.

Parameter	No heat treatment on the NaCl sub- strate	No heat treatment on the υ -SiO ₂ sub- strate	$\begin{array}{c} \text{Heat treatment in} \\ \text{Ar on the } \upsilon\text{-SiO}_2 \\ \text{substrate} \end{array}$
Average grain diameter, nm	23	48	68
RMS roughness, nm	0.6	0.5	6.1
Maximum grain height, nm	3.3	2.1	17.9
Average grain area, nm ²	167	614	1516
Average grain volume, nm ³	56	145	4167

a more complex surface structure.

A comparison of the histograms of the grain-height distribution (Fig. 2) shows that taller grains are formed on the surface of $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$:Eu films on NaCl substrates, although their diameters are more than 2 times smaller. The high-temperature heat treatment of the films leads to a very significant increase in grain height. In particular, the root-mean-square roughness increases by more than 10 times.

The increase in the size of crystalline grains and the simultaneous decrease in the grain concentration in thin films of $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$:Eu, when there is switching from NaCl to υ -SiO₂ substrates, and, especially, the increase in the size of crystalline grains after heat treatment (Fig. 1) indicate the possibility of the



Fig. 2. Grain-height distribution on AFM images of $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$: Eu thin films obtained by RF sputtering without heat treatment on NaCl (a), υ -SiO₂ (b) substrates and after heat treatment in argon on υ -SiO₂ substrates (c).

transition of the film surface to a more nanostructured state due to the crystallization of the surface layer.

The characteristic distributions of grain diameter sizes in $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$: Eu thin films depending on the type of substrate and the presence of heat treatment are shown in Fig. 3.

A thorough review [15] analysed the growth of crystal grains in thin films and the evolution of crystal structures and showed that polycrystalline thin films with thicknesses up to 1 µm, which is typical for our $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$:Eu films, often have 2D-like structures. In such structures, most grain boundaries are perpendicular to the film surface. Most of the materials analysed in Ref. [15] form films from nonequilibrium grains with dimensions smaller than the film thickness and form two-dimensional structures only after annealing. Based on numerical results, it is also concluded in Ref. [15] that the formation of grains in thin films is difficult to describe accurately using modelling or comparison with experiments that



Fig. 3. Distribution of grain diameter sizes and calculated approximated diameter distribution on AFM images of $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$: Eu thin films without heat treatment on NaCl (a), υ -SiO₂ (b) substrates and after argon heat treatment on υ -SiO₂ (c) substrates.

described the study of foams or monolayers. In general, grain sizes in polycrystalline films are lognormally distributed in size.

In a number of cases, further grain growth is observed due to 'anomalous' growth or preferential growth of several grains, which usually have specific crystallographic orientation relations relative to the substrate surface plane. Our results show that this situation is most likely to be characteristic of the $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$:Eu films we obtained. When the number of growing grains leads to a 'matrix' of grains beyond the static boundaries, a bimodal grain size distribution develops, which is called secondary grain growth [16]. Grains that grow abnormally often have a limited or homogeneous texture. Secondary grain growth in thin films typically involves an evolution in the grain texture distribution as well as an evolution in the grain size distribution.

Our results of the distribution of grain diameter sizes in $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$: Eu thin films (Fig. 3) indicate that, when these films are deposited on NaCl substrates, an almost unimodal distri-

bution of diameters with a maximum in the 22 nm region is observed. A small local maximum in the region of 15 nm appears on the increasing part of the distribution. A more complex shape of the diameter distribution is formed, when the films are deposited on an amorphous υ -SiO₂ substrate. In particular, for freshly deposited films (Fig. 3, b), a bimodal distribution with maxima in the region of 37 nm and 57 nm is clearly visible. After heat treatment of such films, a trimodal distribution is already observed (Fig. 3, c) with maxima in the 52, 66, and 76 nm regions.

To summarise the situation described above, it can be concluded that secondary grain growth occurs during the RF spraying process. During heat treatment, secondary and tertiary grains grow. It should be noted that a similar situation is observed during RF deposition on υ -SiO₂ substrates and β -Ga₂O₃ thin films [17]. The growth of secondary and tertiary grains was observed in these films during both the RF sputtering and heat-treatment processes.



Fig. 4. Grain size distribution and calculated approximated volume distribution on AFM images of $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$: Eu thin films without heat treatment on NaCl (a), υ -SiO₂ substrates (b) and after argon heat treatment on υ -SiO₂ substrates (c).

Taking into account the presence of 'anomalous' grain growth and grain growth with specific crystallographic orientation relations relative to the substrate surface plane, we consider the distribution of grain volumes in $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$:Eu thin films.

As can be seen from Fig. 4, when thin films are deposited on a NaCl substrate, the distribution of grains by volume is quite well described by normal logarithmic law. This situation is typical for the distribution of grains by diameter in polycrystalline films [18]. In particular, this situation is observed during the RF deposition of Y_2O_3 :Eu thin films [19].

A similar situation is observed in thin films of $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$:Eu on υ -SiO₂ substrates after heat treatment. At the same time, local maxima appear in the high-volume part of the distribution, which is most likely due to the growth of secondary and tertiary grains. For freshly deposited $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$:Eu films on υ -SiO₂ substrates, a downward distribution is observed without local maxima that can be explained by the formation of nonequilibrium grains on the amorphous substrate.

To describe the obtained dependences (Fig. 4, a and c), we use the normal logarithmic law, which is used to describe the distribution of grains by diameter size in polycrystalline films [18] and which we will use to describe the distribution of grains by volume. By introducing the appropriate values, by analogy with Ref. [18], we obtain:

$$f(V) = rac{1}{\sigma V \sqrt{2}} \exp \left[rac{\left(\ln V - \mu
ight)^2}{2 \sigma^2}
ight],$$

where V is the grain diameter; $\ln(V - \mu)$ is the standard deviation (dispersion), and $\ln V$ is the average value.

The calculations show that, for the surface of $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$:Eu films, which are RF sputtered onto NaCl substrates, a lognormal distribution of grain volume with a maximum of about 35 nm³, and a dispersion of 0.35 is observed. When $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$:Eu films are deposited on υ -SiO₂ substrates, a lognormal distribution of grain volume with a maximum of about 2000 nm³ and a dispersion of 0.2 dominates.

4. CONCLUSIONS

It has been established that thin films of $(La_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$:Eu formed from nanometre grains are formed by RF ion-plasma sputtering on single-crystal NaCl and amorphous υ -SiO₂ substrates. Based on the AFM images, it is shown that the average diameters of the crystallites of the films on NaCl substrates are of 23 nm and on υ -SiO₂ substrates are of 48 nm. The heat treatment of films on υ -SiO₂ substrates in an argon atmosphere leads to an increase in the average grain diameters to 68 nm and, accordingly, the root-mean-square roughness from 0.5 nm to 6.1 nm. Based on the analysis of the results of the distribution of grain diameter sizes, it is proposed that secondary grains grow in the process of RF sputtering. In the process of heat treatment, secondary and tertiary grains grow. At the same time, the grain volume distributions during the deposition of (La_{0.06}Ga_{0.94})₂O₃:Eu films on NaCl substrates and after heat treatment on υ -SiO₂ substrates correspond to a normal logarithmic distribution with one centre of a distribution.

REFERENCES

- 1. K. H. Choi and H. C. Kang, *Materials Letters*, **123**: 160 (2014); https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.03.038
- Lingyi Kong, Jin Ma, Caina Luan, Wei Mi, and Yu Lv, *Thin Solid Films*, 520, No. 13: 4270 (2012); https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.02.027
- A. K. Saikumar, Sh. D. Nehate and K. B. Sundaram, ECS J. of Solid State Science and Technol., 8, No. 7: Q3064 (2019); https://doi.org/10.1149/2.0141907jss
- 4. M. Higashiwaki, AAPPS Bulletin, **32**: 3 (2022); https://doi.org/10.1007/s43673-021-00033-0
- O. M. Bordun, B. O. Bordun, I. Yo. Kukharskyy and I. I. Medvid, J. Appl. Spectrosc., 86, No. 6: 1010 (2020); https://doi.org/10.1007/s10812-020-00932-4
- C. V. Ramana, R. S. Vemuri, V. V. Kaichev, V. A. Kochubey, A. A. Saraev, and V. V. Atuchin, ACS Appl. Mater. Interfaces, 3: 4370 (2011); https://doi.org/10.1021/am201021m
- N. Pushpa, M. K. Kokila, and K. R. Nagabhushana, *Materials Letters: X*, 18: 100205 (2023); https://doi.org/10.1016/j.mlblux.2023.100205
- 8. Kevil Shah, K. V. R. Murthy, and B. S. Chakrabarty, *Results in Optics*, 11: 100413 (2023); https://doi.org/10.1016/j.rio.2023.100413
- 9. I. O. Bordun, O. M. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, and Zh. Ya. Tsapovska, Acta Physica Polonika A, 133, No. 4: 914 (2018); https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.914
- 10. J. Lakde, Ch. M. Mehare, K. K. Pandey, N. S. Dhoble, and S. J. Dhoble, J. of Physics: Conference Series, 1913: 01229 (2021); https://doi.org/10.1088/1742-6596/1913/1/012029
- Sh. Matsumoto, T. Watanabe, and A. Ito, Sensors and Materials, 34, No. 2: 669 (2022); https://doi.org/10.18494/SAM3698
- B. N. Rao, P. T. Rao, Sk. E. Basha, D. S. L. Prasanna, K. Samatha, and R. K. Ramachandra, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 34: 955 (2023); https://doi.org/10.1007/s10854-023-10341-w
- 13. K. Wasa, M. Kitabatake, and H. Adachi, *Thin Film Materials Technology:* Sputtering of Compound Materials (New York: William Andrew Inc. Publishing: 2004).
- 14. O. M. Bordun, B. O. Bordun, I. J. Kukharskyy, I. I. Medvid, O. Ya. Mylyo,
M. V. Partyka, and D. S. Leonov, *Nanosistemi*, *Nanomateriali*, *Nanotehnologii*, **17**, Iss. 1: 123 (2019) (in Ukrainian); https://doi.org/10.15407/nnn.17.01.123

- 15. C. V. Thompson, Sol. State Phys., 55: 269 (2001); https://doi.org/10.1016/S0081-1947(01)80006-0
- 16. C. V. Thompson, J. Appl. Phys., 58: 763 (1985); https://doi.org/10.1063/1.336194
- O. M. Bordun, B. O. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, I. I. Medvid,
 I. I. Polovynko, Zh. Ya. Tsapovska, and D. S. Leonov, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 19, Iss. 1: 159 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.01.159
- J. E. Palmer, C. V. Thompson, and Henry L. Smith, J. Appl. Phys., 62, No. 6: 2492 (1987); http://dx.doi.org/10.1063/1.339460
- O. M. Bordun, I. O. Bordun, I. M. Kofliuk, I. Yo. Kukharskyy, I. I. Medvid, Zh. Ya. Tsapovska, and D. S. Leonov, *Nanosistemi*, *Nanomateriali*, *Nanotehnologii*, 20, Iss. 1: 91 (2022); https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.091

PACS numbers: 61.43.Gt, 61.46.-w, 68.37.Ps, 68.55.J-, 81.05.Rm, 81.16.Nd, 81.65.Cf

Дослідження морфології макропористого Si, одержаного металом стимульованим щавленням за допомогою Au

М. С. Кукурудзяк^{1,2}

¹АТ «Центральне конструкторське бюро Ритм», вул. Головна, 244, 58032 Чернівці, Україна ²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського, 2, 58002 Чернівці, Україна

В статті досліджено морфологію пористого кремнію, одержаного методом металостимульованого щавлення за допомогою Au. Обрано селективний щалівник Сіртля зі складом HF - 100 см³, CrO $_3 - 50$ г, H $_2$ O -120 см³. Нанесення плівки Аи проводилося термічним напорошенням у вакуумі. Товщина плівки склала 400-600 нм. Для контакту власне Si із щалівником попередньо проводили фотолітографію для щавлення вікон в Аu. Після процесу щавлення на поверхні пластин було побачено хаотичну макропористу структуру із неоднорідним розміщенням пор різних розмірів внаслідок високої товщини плівки та, відповідно, великої кількости металу-каталізатора. Нами вирішено не зменшувати товщину металевого шару, а наносити плівку Аи по периферії активних областей і відмежовувати поверхню із золотом, нелеґованим кремнієм, за допомогою фотолітографії. Досліджено морфологію пористого n^+ -Si та p^+ -Si за однакової тривалости щавлення. На поверхні n^+ -Si сформовано макропористу пірамідоподібну структуру із глибиною пор до 1-1,1 мкм і розміром сторони трикутньої піраміди у 5-8 мкм. На поверхні *р*⁺-Si спостерігалася хаотична пориста структура із меншими порами, ніж на поверхні n⁺-Si. Морфологія поверхні була пікоподібна із глибиною пор до 15 нм і діяметром у 100-800 нм. За одночасного структурування на одній пластині n^+ -Si та p-Si спостерігалася неоднорідність розміру пор на межі поверхневого поділу n^+-p . Також нами побачено, що за здійснення на плівку золота зі зворотньої сторони підкладинки до щавлення механічний вплив шляхом дряпання на лицевій стороні після щавлення утворюється проєкція зробленої подряпини, сформована порами значно меншого розміру, ніж пори за її межами. Виявлено, що місця виходу дислокацій на поверхню кремнію за селективного щавлення в розчині Сіртля за допомогою Аи проявляються набагато яскравіше, ніж за щавлення без металу-каталізатора.

605

The article examines the morphology of porous silicon obtained by metalassisted etching using Au. Selective Sirtle's etchant with the composition of 100 cm³ HF, of 50 g CrO₃, 120 cm³ H₂O is chosen. The deposition of the Au film is carried out by means of the thermal sputtering in a vacuum. The thickness of the film is of 400-600 nm. In order to contact the actual Si with the etchant, photolithography is previously carried out to etch windows in Au. After the etching process, a chaotic macroporous structure is seen on the surface of the plates with a heterogeneous arrangement of pores of different sizes due to the high thickness of the film and, accordingly, a large amount of metal catalyst. We decide not to reduce the thickness of the metal layer, but to apply an Au film on the periphery of the active areas and demarcate the surface with gold undoped with silicon using photolithography. The morphology of porous n^+ -Si and p^+ -Si with the same etching duration is studied. On the n^+ -Si surface, a macroporous pyramid-like structure with a pore depth of $1-1.1 \ \mu m$ and a triangular pyramid side size of $5-8 \ \mu m$ is formed. A chaotic porous structure with smaller pores is observed on the p^+ -Si surface than on the n^+ -Si surface. The morphology of the surface is peaklike with a pore depth of up to 15 nm and a diameter of 100-800 nm. During simultaneous structuring on one plate of n^+ -Si and p-Si, heterogeneity of the pore size is observed at the boundary of the n^+-p surface interface. We have also seen that, when mechanical impact is applied to the gold film from the reverse side of the substrate before etching by scratching, then, a projection of the scratch formed on the front side after etching is formed, formed by pores much smaller than the pores outside it. As found, the places, where dislocations appear on the silicon surface during selective etching in Sirtle's solution with the use of Au, are much brighter, than when etching without a metal catalyst.

Ключові слова: пористий кремній, металостимульоване щавлення, селективний щалівник.

Key words: porous silicon, metal-assisted etching, selective etching.

(Отримано 20 грудня 2022 р.)

1. ВСТУП

З розвитком науки та технологій все більшу цікавість у науковців викликають малорозмірні структури, їхні властивості та технологічні процеси одержання. Одним із найрозповсюдженіших об'єктів із малорозмірною морфологією є пористий кремній (ПК). Завдяки можливості створення пористих структур із заданими оптичними властивостями ПК використовується в сонячній енергетиці в якості противідбивальних текстурованих покриттів [1]. В медицині ПК використовується як противірусні адсорбційні наночастинки [2]. В технології кремнійових інтеґральних мікросхем або фотоприймачів ПК може використовуватися для гетерування ґенераційнорекомбінаційних центрів порушеним шаром [3]. Також ПК активно застосовують для виготовлення мембран, здатних до сепарації молекул за розмірами [4] та ін.

Існує багато методів одержання ПК. Часто в технології мікроелектронних процесів використовується метод реактивного йонного щавлення. Дана технологія уможливлює одержати упорядковані пористі структури з контрольованими параметрами, але вимагає складного технологічного виконання [5]. Також відомі методи плазмохемічного щавлення, але найбільш поширеними є електрохемічне та хемічне щавлення монокристалічних пластин Si, зокрема металостимульоване [6]. Найчастіше використовуваними елементами для металостимульованого щавлення є Au i Ag завдяки їхній високій технологічності. Метали можуть бути нанесені на підкладинку Si за допомогою вакуумних процесів напорошення чи хемічними способами осадження з розчинів. Вакуумне напорошення уможливлює сформувати упорядковані структури, тоді як хемічний метод нанесення є більш простим і дешевим та застосовується, коли морфологія кінцевої підкладинки не має значення.

Під час дослідження нами утворення ПК шляхом хемічного щавлення за допомогою Аи побачено деяку неоднорідність утворення пор, спричинених різними чинниками. Це явище потребувало додаткового дослідження для встановлення механізмів впливу на рівномірність пороутворення. Під час огляду наукових джерел побачено, що питанню утворення ПК металостимульованим щавленням за допомогою Аи присвячено багато робіт. Зокрема, даний метод був запропонований ще у 2000 році Лі та Боном [7], а ними було представлено щавлення в розчині HF/H₂O₂ за допомогою Ag, Au та Pt. B [6, 8] досліджено, що наночастинки Ag i Au, що утворюються в розчині, приводять до утворення прямих пор під час щавлення, в той час як прямі або спіральні пори можуть бути одержані за допомогою Pt-каталізатора. А в [9] автори повідомили, що наночастинки Pt хаотично переміщуються під час щавлення, що приводить до викривлення пор без рівномірного напряму щавлення. Однак інформації про нерівномірний розподіл пор по поверхні підкладинки під час щавлення за допомогою Аи не знайдено.

Тому метою даної роботи є дослідження морфології ПК, одержаного шляхом хемічного щавлення за допомогою Au, а також механізмів неоднорідного утворення пор.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для експериментів використовувався монокристалічний кремній *p*-типу орієнтації [111] із питомим опором $\rho \approx 18$ кОм·см, що відповідає концентрації акцепторів $N_A \approx 7,7 \cdot 10^{11}$ см⁻³. З метою дослідження структури пористого ПК на поверхні леґованого кремнію різного типу провідности проводилася дифузія Фосфору [10] та Бору [11] з планарних твердотільних джерел термічним способом. Для цього підкладинки попередньо окиснювалися, проводилася фотолітографія для одержання довільної топології та власне дифузія. Концентрація внесеного Фосфору складала $N_{\rm P} = (4,3 4,7)\cdot 10^{20}$ см⁻³ ($R_{\rm S} = 2,1-2,7$ Ом/ \Box). Концентрація внесеного Бору складала $N_{\rm B} = (2,9-3,9)\cdot 10^{20}$ см⁻³ ($R_{\rm S} = 16-25$ Ом/ \Box). Далі наносилися плівки Аu термічним напорошенням у вакуумі за $P = 10^{-5}$ мм рт.ст. і температури підкладинок T = 200°C з подальшим випалюванням. Оскільки золото проявляє погану адгезію до кремнію [12], то Au наносили із підшаром Cr для забезпечення стабільности металевого шару під час хемічних оброблянь і щавлення. Товщини плівок складали $d_{\rm Cr} = 10-40$ нм і $d_{\rm Au} = 400-600$ нм.

Далі, після хемічного оброблення в кип'ячих суміші Каро та аміячно-перекисному розчині проводили щавлення поверхні кремнійових підкладинок для утворення ПК. Обрано було селективний щалівник Сіртля зі складом: HF — 100 см³, CrO₃ — 50 г, H₂O — 120 см³. Для контакту власне Si із щалівником попередньо проводили фотолітографію із довільною топологією для щавлення вікон в Au. Металостимульоване щавлення кремнію проводилося в статичному розчині за кімнатної температури протягом 5 хв. Одержані структури досліджувалися в мікроскопах з різним збільшенням і за допомогою атомно-силового мікроскопа (ACM) NT-206.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Після процесу металостимульованого щавлення за допомогою Au на поверхні пластин було побачено хаотичну макропористу структуру із неоднорідним розміщенням пор різних розмірів (рис. 1).

З рисунку 1 можна побачити невпорядковану морфологію ПК та локальними скупченнями ямок щавлення збільшеного розміру.



Рис. 1. Макропористий кремній із хаотичною морфологією.¹

Зокрема, помічено, що у міру віддалення від плівки Аu структура стає впорядкованішою, кількість описаних скупчень і розміри пор зменшуються. Ймовірною причиною вказаної хаотичности структури є висока кількість каталізатора — Au, який провокує активнішу реакцію металостимульованого щавлення в місцях збільшеної його густини. Дійсно, в [5, 6] автори рекомендують використовувати кластери металів, які можна одержати осадженням або нанесенням плівок порядку кількох нанометрів. За такої товщини плівка ще не є суцільною, а складається із окремих острівцівкластерів, оскільки під час осадження ріст відбувається за механізмом Вольмера-Вебера [13]. Але нами вирішено не зменшувати товщину металевого шару, а наносити плівку Аи по периферії активних областей (n^+ -Si і p-Si) та відмежовувати поверхню із золотом, нелеґованим Силіціумом, за допомогою фотолітографії. Також плівка золота суцільно наносилась і на зворотну сторону підкладинки. Це дало змогу одержати однорідні макропористі структури (рис. 2). Відмітимо, що за напорошення Аи лише на зворотну сторону пластини та подальшого щавлення лицевої сторони також утворювався ПК такої ж морфології, як і в попередньому випадку. Механізм цього явища потребує додаткового дослідження, але структура поверхні у двох описаних варіянтах була подібною, з чого можна зробити висновок, що Au є каталізатором в обох випадках. Ймовірно атоми Ауруму, вступаючи в реакцію із щалівником, рухаються в товщі розчину й осаджуються на лицевій поверхні пластини.

На рисунку 2 можна побачити макроструктурований кремній n^+ -типу із однорідною морфологією. Пори в даному випадку були пірамідальної форми, оскільки щалівник Сіртля під час щавлення кремнію з орієнтацією [111] формує ямки щавлення із основою у вигляді рівносторонніх трикутників у місцях локалізації дислокацій [14]. Зазначимо, що у [15] повідомляється про можливість утворення пірамідоподібних пор шляхом хемічного щав-



Рис. 2. Макропориста структура на поверхні n^+ -Si.²



Рис. 3. АСМ-зображення пористого кремнію, леґованого Фосфором з $N_{\rm P} = = (4,3-4,7) \cdot 10^{20}$ см⁻³: а) 2D-зображення; б) профіль структури; в) 3D-зображення.³

лення Si за допомогою Ni.

Зауважимо, що на поверхні n^+ -Si та p^+ -Si за однакової тривалости щавлення спостерігаються різні картини. Для детального вивчення поверхні зразків різного типу провідности було одержано їхнє ACM-зображення (рис. 3, 4).

Як видно з рис. 3, на поверхні Si, леґованого Фосфором, сформовано макропористу структуру із глибиною пор до 1–1,1 мкм і розміром сторони трикутньої піраміди близько 5–8 мкм (рис. 2, δ). У випадку щавлення кремнію, леґованого Бором (рис. 4), на поверхні підкладинки утворюється хаотична пориста структура із меншими порами, ніж на поверхні n^+ -Si. Морфологія поверхні була пікоподібною із глибиною пор до 15 нм і діяметром у 100–800 нм. Структура поверхні чи напрямок щавлення залежать від кіль-



Рис. 4. АСМ-зображення пористого кремнію, леґованого Бором з $N_{\rm B} = (2,9-3,9)\cdot 10^{20}$ см⁻³: *a*) 2*D*-зображення; *б*) профіль структури; *в*) 3*D*-зображення.⁴

кох чинників, таких як орієнтація кристалів пластини, використовуваний розчин (співвідношення окисник/щалівник), температура, тип і товщина металевої плівки [6]. Але щавлення нами проводилося в однакових умовах й одному резервуарі.

Зауважимо, що міра леґування вихідного матеріялу впливає на розміри пор. Так, згідно із [16], для створення макропористого Si шляхом електрохемічного щавлення використовують високолеґований кремній із $\rho < 1$ Ом·см, під час виготовлення мезопористого Si використовують матеріял із $\rho = 1-2$ Ом·см, а для утворення нанопористого кремнію — $\rho = 5-10$ Ом·см, причому густина струму має зменшуватися для створення дрібніших пор. В описаному нами випадку питомий опір n^+ -Si $\rho \approx 1.10^{-5}$ Ом·см, а для p^+ -Si $\rho \approx 4.10^{-5}$ Ом·см. Відповідно, причиною зміни морфології та розміру пор для матеріялу різного типу провідности в нашому випадку може бути ріжниця концентрації домішки. Також, згідно із [16],



Рис. 5. Неоднорідність розміру пор на межі поверхневого поділу n^+ -Si та p-Si.⁵

зі зменшенням концентрацій Фосфору та Бору можливе одержання нанопористого Si.

За металостимульованого щавлення нелеґованого кремнію також спостерігалось утворення макропористих структур з ямками щавлення у формі пірамід, подібних до випадку n^+ -Si. Але за одночасного структурування на одній пластині n^+ -Si та *p*-Si спостерігалася неоднорідність розміру пор на межі поверхневого поділу n^+-p (рис. 5). Як видно з рисунку, на роздільчій межі n^+ -Si та *p*-Si зі сторони нелеґованого кремнію сформовано кілька рядів упорядкованих пірамідальних ямок щавлення, а зі сторони кремнію, леґованого Фосфором, утворені дрібні пори, розмір яких зростає у міру віддалення від *p*-Si. Ймовірно, описане розмежування пов'язане із Коттрелловими дислокаційними атмосферами, оскільки кожна пора являє собою коротку дислокацію. Але механізм цього явища нами ще не вивчений.

Також нами побачено, що за здійснення на плівку золота зі зворотньої сторони підкладинки до щавлення механічного впливу шляхом дряпання на лицевій стороні після щавлення утворюється проєкція зробленої подряпини (рис. 6). Лінії проєкції в даному випадку сформовано порами значно меншого розміру, ніж пори за її межами.

Описане явище подібне до гетерування пластин порушеним шаром [3], тобто порушений шар під час відпалу являється областю стоку дефектів і неконтрольованих домішок. А судячи зі зменшення розмірів пор, можна припустити про локальне зменшення концентрації леґувальної домішки; ймовірно домішки рухалися в напрямку порушеного шару з протилежної сторони, зменшуючи поверхневу концентрацію. Зауважимо, що власне процес гетерування включає термічний відпал, а дане явище проявлялося за кімнатних температур. Відмітимо, що описане явище можна використовувати для одержання ПК зі зменшеним розміром пор.



Рис. 6. Проєкція подряпин зі зворотньої сторони підкладинки на лицеву сторону із пористим кремнієм: *a*) подряпина на зворотній стороні по золоту; *б*) проєкція на лицевій стороні після щавлення (чорне поле).⁶



Рис. 7. Зображення ямок щавлення дислокацій утворених після: *a*) селективного металостимульованого щавлення за допомогою Au; *б*) селективного щавлення.⁷

Зазначимо, що місця виходу дислокацій на поверхню кремнію за селективного щавлення в розчині Сіртля за допомогою Au проявляються значно яскравіше, ніж за щавлення без металукаталізатора. Це спричинено вищою швидкістю металостимульованого щавлення, ніж звичайного селективного; на рис. 7 зображено ямки щавлення дислокацій, утворених після двох варіянтів селективного оброблення тривалістю у 5 хв. кожен.

4. ВИСНОВКИ

Досліджено морфологію пористого кремнію, одержаного шляхом хемічного щавлення в селективному щалівнику Сіртля за допомогою Au. Під час проведення експериментів зроблено наступні висновки.

З утворенням товщини плівки золота у 400-600 нм на поверхні утворюється хаотична макропориста структура внаслідок високої кількости Au. Для утворення рівномірної структури варто відмежовувати активні області кремнію нелеґованою поверхнею шляхом фотолітографії або використовувати плівки порядку кількох нанометрів.

Також плівка металу наносилась і на зворотну сторону підкладинки. Під час напорошення Au лише на зворотну сторону пластини та подальшого щавлення лицевої сторони також утворюється ПК.

Морфологія та розміри пор для n^+ -Si та p^+ -Si за однакових умов щавлення відрізняються внаслідок ріжниці у концентраціях леґувальних домішок.

За одночасного структурування на одній пластині n^+ -Si та *p*-Si спостерігається неоднорідність розміру пор на межі поверхневого поділу n^+-p .

За здійснення на плівку золота зі зворотньої сторони підкладинки до щавлення механічного впливу шляхом дряпання на лицевій стороні після щавлення утворюється проєкція зробленої подряпини у вигляді областей пор із меншим розміром.

Місця виходу дислокацій на поверхню кремнію за селективного щавлення в розчині Сіртля за допомогою Au проявляються набагато яскравіше, ніж за щавлення без металу-каталізатора.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

- A. M. Mouafki, F. Bouaïcha, A. Hedibi, and A. Gueddim, *Eng. Technol. Appl.* Sci. Res., 12, No. 2: 8354 (2022); https://doi.org/10.48084/etasr.4803
- L. A. Osminkina, S. N. Agafilushkina, E. A. Kropotkina, N. Y. Saushkin, I. V. Bozhev, S. S. Abramchuk, and A. S. Gambaryan, *Bioact. Mater*, 7: 39 (2022); https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.06.001
- В. А. Пилипенко, В. А. Горушко, А. Н. Петлицкий, В. В. Понарядов, А. С. Турцевич, С. В. Шведов, *Технология и конструирование в элек*тронной annapamype, 2-3: 43 (2013).
- R. Vercauteren, G. Scheen, J. P. Raskin, and L. A. Francis, Sens. Actuators A, 318: 112486 (2021); https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112486
- F. Zulkifli, R. Radzali, A. F. Abd Rahim, A. Mahmood, N. S. Mohd Razali, and A. Abu Bakr, *Microelectron. Int.*, 39, No. 3: 101 (2022); https://doi.org/10.1108/MI-01-2022-0009
- 6. A. A. Leonardi, M. J. lo Faro, and A. Irrera, *Nanomaterials*, **11**, No. 2: 383 (2021); https://doi.org/10.3390/nano11020383
- X. Li and P. W. Bohn, Appl. Phys. Lett., 77, No. 16: 2572 (2000); https://doi.org/10.1063/1.1319191
- A. M. S. Salem, F. A. Harraz, S. M. El-Sheikh, and S. Ismat Shah, Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol., 262: 114793 (2020); https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114793

- C. Y. Chen, C. S. Wu, C. J. Chou, and T. J. Yen, Adv. Mater., 20: 3811 (2008); https://doi.org/10.1002/adma.200702788
- M. S. Kukurudziak, Semicond. Phys. Quant. Electr. Optoelectr., 25, No. 4: 385 (2022); https://doi.org/10.15407/spqeo25.04.385
- 11. M. S. Kukurudziak and E. V. Maistruk, *IEEE 3rd KhPIWeek.*, 518 (2022); https://doi.org/10.1109/ХПИНеделя57572.2022.9916420
- M. S. Kukurudziak and E. V. Maistruk, Proc. SPIE 12126. Fifteenth International Conference on Correlation Optics, 121261V, 20 December 2021 (2021); https://doi.org/10.1117/12.2616170
- Л. И. Карбовская, В. Л. Карбовский, В. А. Артемюк, З. Д. Ковалюк,
 О. Я. Кузнецова, С. С. Смоляк, А. И. Соболев, В. В. Стонис, Металлофиз. новейшие технол., 41, No. 3: 297 (2019); https://doi.org/10.15407/mfint.41.03.0297
- 14. M. S. Kukurudziak, J. Nano- Electron. Phys., 14, No. 4: 04015(6cc) (2022); https://doi.org/10.21272/jnep.14(4).04015
- 15. Z. Yue, H. Shen, and Y. Jiang, *Appl. Phys. A*, **114**: 813 (2014); https://doi.org/10.1007/s00339-013-7670-y
- H. Ouyang, M. Christophersen, and P. M. Fauchet, *phys. status solidi a*, 202, No. 8: 1396 (2005); https://doi.org/10.1002/pssa.200461112

REFERENCES

- A. M. Mouafki, F. Bouaïcha, A. Hedibi, and A. Gueddim, *Eng. Technol. Appl. Sci. Res.*, 12, No. 2: 8354 (2022); https://doi.org/10.48084/etasr.4803
- L. A. Osminkina, S. N. Agafilushkina, E. A. Kropotkina, N. Y. Saushkin, I. V. Bozhev, S. S. Abramchuk, and A. S. Gambaryan, *Bioact. Mater*, 7: 39 (2022); https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.06.001
- V. A. Pilipenko, V. A. Gorushko, A. N. Petlitsky, V. V. Ponaryadov,
 A. S. Turtsevich, and S. V. Shvedov, *Tekhnologiya i Konstruirovanie v Ehlektronnoi Apparature*, 2-3: 43 (2013) (in Russian).
- R. Vercauteren, G. Scheen, J. P. Raskin, and L. A. Francis, Sens. Actuators A, 318: 112486 (2021); https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112486
- F. Zulkifli, R. Radzali, A. F. Abd Rahim, A. Mahmood, N. S. Mohd Razali, and A. Abu Bakr, *Microelectron. Int.*, 39, No. 3: 101 (2022); https://doi.org/10.1108/MI-01-2022-0009
- A. A. Leonardi, M. J. lo Faro, and A. Irrera, Nanomaterials, 11, No. 2: 383 (2021); https://doi.org/10.3390/nano11020383
- X. Li and P. W. Bohn, Appl. Phys. Lett., 77, No. 16: 2572 (2000); https://doi.org/10.1063/1.1319191
- A. M. S. Salem, F. A. Harraz, S. M. El-Sheikh, and S. Ismat Shah, Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol., 262: 114793 (2020); https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114793
- C. Y. Chen, C. S. Wu, C. J. Chou, and T. J. Yen, Adv. Mater., 20: 3811 (2008); https://doi.org/10.1002/adma.200702788
- M. S. Kukurudziak, Semicond. Phys. Quant. Electr. Optoelectr., 25, No. 4: 385 (2022); https://doi.org/10.15407/spqeo25.04.385
- 11. M. S. Kukurudziak and E. V. Maistruk, *IEEE 3rd KhPIWeek.*, 518 (2022); https://doi.org/10.1109/ХПИНеделя57572.2022.9916420
- 12. M. S. Kukurudziak and E. V. Maistruk, Proc. SPIE 12126. Fifteenth Inter-

national Conference on Correlation Optics, 121261V, 20 December 2021 (2021); https://doi.org/10.1117/12.2616170

- L. I. Karbivska, V. L. Karbivskii, V. A. Artemyuk, Z. D. Kovalyuk, O. Ya. Kuznetsova, S. S. Smolyak, A. I. Sobolev, and V. V. Stonis, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 41, No. 3 (2019); https://doi.org/10.15407/mfint.41.03.0297
- 14. M. S., Kukurudziak, J. Nano- Electron. Phys., 14, No. 4: 04015(6cc) (2022); https://doi.org/10.21272/jnep.14(4).04015
- 15. Z. Yue, H. Shen, and Y. Jiang, *Appl. Phys. A*, **114**: 813 (2014); https://doi.org/10.1007/s00339-013-7670-y
- H. Ouyang, M. Christophersen, and P. M. Fauchet, *phys. status solidi a*, 202, No. 8: 1396 (2005); https://doi.org/10.1002/pssa.200461112

¹'Rhythm Optoelectronics Shareholding Company',

^{244,} Holovna Str.,

UA-58032 Chernivtsi, Ukraine

²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,

^{2,} Kotsyubynsky Str.,

UA-58002 Chernivtsi, Ukraine

 $^{^1}$ Fig. 1. Macroporous silicon with chaotic morphology.

² Fig. 2. Macroporous structure on the n^+ -Si surface.

³ Fig. 3. AFM image of phosphorous-doped porous silicon with $N_{\rm P} = (4.3-4.7) \cdot 10^{20}$ cm⁻³: a) 2D image; δ) structure profile; s) 3D images.

⁴ Fig. 4. AFM image of boron-doped porous silicon with $N_{\rm B} = (2.9-3.9) \cdot 10^{20}$ cm⁻³: a) 2D image; δ) structure profile; a) 3D images.

⁵ Fig. 5. Heterogeneity of the pore size at the interface between n^+ -Si and p-Si

⁶ Fig. 6. Projection of scratches from the reverse side of the substrate to the front side with porous silicon: a) scratch on the reverse side on gold; δ) projection on the front side after etching (black field). **7** Image of diplocation with the formula δ

⁷ Fig. 7. Image of dislocation etching pits formed after: a) selective metal-assisted etching with Au; δ) selective etching.

PACS numbers: 78.20.Ci, 78.40.Me, 78.67.Sc, 82.35.Lr, 82.35.Np, 87.19.xb, 87.85.Rs

Synthesis and Improved Optical Characteristics of Biopolymer Blend Doped with Iron-Oxide Nanoparticles for Optics and Biomedical Applications

Majeed Ali Habeeb¹, Ahmed Hashim¹, and Ranya Mahmood Mohammed²

¹College of Education for Pure Sciences, Department of Physics, University of Babylon, Hillah, Iraq ²Al Zahraa University for Women, Karbala-Baghdad Str., Holy City of Karbala, Iraq

The current study is focused on the enhancement of the optical characteristics of polyethylene-oxide and polyvinyl-alcohol blend with different weight percentages of iron-oxide nanoparticles (0, 1.5%, 3%, 4.5%, and 6% wt.) created by casting technique. Optical examinations show that the absorbance of $\ensuremath{\text{PEO}}\xspace/\ensuremath{\text{PVA}}\xspace/\ensuremath{\text{Fe}}\xspace_2O_3$ nanocomposites increases with increase of iron-oxide nanoparticles' content, while theenergy gap of PEO/PVA/Fe₂O₃ nanocomposites is dropped from 3.79 eV to 3.38 eV and from 2.79 eV to 2.18 eV for allowed and forbidden indirect transitions, respectively, when the addition of iron-oxide nanoparticles reaches 6 wt.%. This feature can play a vital role in enabling $PEO/PVA/Fe_2O_3$ nanocomposites for future optoelectronics applications. The refractive index, extinction coefficient, dielectric constant and optical conductivity increase with increasing the concentration of iron-oxide nanoparticles. The antibacterial properties of the PEO/PVA/Fe₂O₃ nanocomposites are investigated against E. coli bacteria. Experimental results show that the inhibition zone diameter increases with increase of iron-oxide nanoparticles' concentration. Finally, PEO/PVA/Fe₂O₃ nanocomposites have a good antibacterial activity.

Поточне дослідження зосереджено на поліпшенні оптичних характеристик суміші поліоксиетилену (ПОЕ) та полівінілового спирту (ПВС) з різним ваговим відсотком наночастинок оксиду Феруму (0, 1,5%, 3%, 4,5% і 6% мас.), створених методом лиття. Оптичні дослідження показують, що поглинання нанокомпозитів ПОЕ/ПВС/Fe₂O₃ зростає зі збільшенням вмісту наночастинок оксиду Феруму, тоді як енергетична щілина нанокомпозитів ПОЕ/ПВС/Fe₂O₃ зменшується з 3,79 еВ до 3,38

617

618 Majeed Ali HABEEB, Ahmed HASHIM, and Ranya Mahmood MOHAMMED

еВ та з 2,79 еВ до 2,18 еВ для дозволеного та забороненого непрямих переходів відповідно, коли додавання наночастинок оксиду Феруму досягає 6 мас.%. Ця особливість може відігравати життєво важливу роль у створенні нанокомпозитів ПОЕ/ПВС/Fe₂O₃ для майбутніх застосувань в оптоелектроніці. Показник заломлення, коефіцієнт екстинкції, діелектрична проникність і оптична провідність збільшуються зі збільшенням концентрації наночастинок оксиду Феруму. Досліджено антибактеріальні властивості нанокомпозитів ПОЕ/ПВС/Ге₂O₃ щодо бактерій *E. coli*. Експериментальні результати показують, що діяметер зони інгібування збільшується зі збільшенням концентрації наночастинок оксиду Феруму. Нарешті, нанокомпозити ПОЕ/ПВС/Fe₂O₃ мають гарну антибактеріяльну активність.

Key words: bionanocomposites, iron-oxide nanoparticles, optical properties, antibacterial activity.

Ключові слова: біонанокомпозити, наночастинки оксиду Феруму, оптичні властивості, антибактеріяльна активність.

(Received 10 February, 2023)

1. INTRODUCTION

Nanocomposites (NCs) consist of two or more materials where one of these materials has nanoscale. The addition of inorganic nanoparticles (NPs) into a polymer matrix will change both properties from inorganic nanoparticles and polymer to be enhanced and hence advanced new functions can be generated to the nanocomposites [1, 2]. The nanocomposites' applications are quite promising in the fields of microelectronic packaging, medicine, automobiles, optical integrated circuits, drug delivery, injection moulded products, sensors, membranes, aerospace, packaging materials, coatings, fire retardants, adhesives, consumer goods, *etc.* [3].

Poly(ethylene oxide) (PEO) is most often regarded as a major problem in real working systems, since the ionic conduction has been shown to take place mainly in the amorphous phase. The suppression of crystallinity of polymer chains improves the polymer chain mobility, which, in turn, leads to better ionic conduction. Polymer blending is one of the effective methods to reduce the crystalline content and enhance the amorphous content. Polymer blends often exhibit properties, which are superior to the individual component polymers [4, 5].

Poly(ethylene oxide) has attracted attention in recent years due to their solubility in water, biodegradability, non-toxicity, and biocompatibility. It has numerous applications, such as agricultural films, paper coating, textile fibres, and electronic devices [6]. Poly(vinyl alcohol) (PVA) is a biodegradable synthetic polymer, which is a kind of thin film material with excellent performance and wide application. In addition, the research results on the composite film of polyvinyl alcohol (PVA) with a variety of materials, including essential oils, modified nanomaterials, *etc.*, proved its good packaging performance, and the existence of film pores and the size of the loading affect the number of antimicrobial agents, thus affecting the antibacterial properties of the film [7, 8].

Polyvinyl alcohol offers a combination of excellent film forming and binder characteristics, along with insolubility in cold water and organic solvents. This combination of characteristics is useful in a variety of applications. Moreover, it contains a carbon backbone with hydroxyl groups attached to methane carbons. These hydroxyl groups can be a source of hydrogen bonding, hence the assistance in the formation of polymer blends. PVA is harmless and has excellent thermal stability, creation it a hopeful candidate to be used in biotechnology and biomedicine fields [9, 10].

The iron oxide (Fe_2O_3), the most common oxide of iron, has the important magnetic properties too. From the viewpoint of the basic research, iron(III) oxide is a convenient compound for the general study of polymorphism and the magnetic and structural phase transitions of nanoparticles. The existence of amorphous Fe₂O₃ and four polymorphs (alpha, beta, gamma and epsilon) is well-established [11]. The most frequent polymorphs structure 'alpha' (hematite) having a rhombohedral-hexagonal, prototype corundum structures and cubic spinel structure 'gamma' (maghemite) have been found in nature. At a temperature of 650° C, hematite turns into Fe₃O₄ with a high energy loss [12]. Hematite has strongly antiferromagnetic properties. Gamma- Fe_2O_3 (maghemite) is the ferrimagnetic cubic form of Fe(III) oxide, and it differs from the inverse spinel structure of magnetite through vacancies on the cation sublattice. In time, at room temperature, the maghemite turns into hematite crystalline structure. Maghemite has the same crystalline structure like Fe_3O_4 (magnetite) [13].

This paper deals with synthesis and characteristics of PEO–PVA– Fe_2O_3 nanocomposites for use in optoelectronics and biomedical fields.

2. EXPERIMENTAL PART

Films of nanocomposites were made from polyvinyl alcoholpolyethylene oxide and iron-oxide nanoparticles using the casting method, which involved dissolving pure PEO and PVA (50/50) in 40 ml of distilled water for 40 minutes with a magnetic stirrer at temperature of 70°C to produce a more uniform solution. Iron-oxide nanoparticles were added to the polymer blend at concentrations of 0%, 1.5%, 3%, 4.5%, and 6% wt. When the solution was dried during 4 days at room temperature, polymer nanocomposites were formed. The optical properties of PEO/PVA/Fe₂O₃ nanocomposites in the wavelength range 200–100 nm were measured by UV/1800/Shimadzu spectrophotometer. The agar well diffusion method was used to test the antimicrobial activity of the nanocomposite films against *Escherichia coli* bacteria.

The absorbance is calculated from equation [14]

$$A = I_A / I_0, \tag{1}$$

where I_A represents the light intensity absorbed by the medium, and I_0 represents the incident light intensity.

The following equation is used to determine the transmittance (T) [15]:

$$A = \log(1/T), \tag{2}$$

Absorption coefficient (α) is calculated by the equation [16]

$$\alpha = 2.303(A/t),$$
 (3)

where A is the absorbance, t is the thickness of sample. For indirect transition model, following Ref. [17],

$$\alpha h \nu = B(h \nu - E_{\sigma})^{x} \tag{4}$$

can be computed; here, B is a constant, hv is the photon energy, E_g is the optical energy band gap; x = 3 for the forbidden indirect transition and x = 2 for allowed indirect transition.

Refractive index (*n*) is determined by following equation [18]:

$$n = \sqrt{\frac{4R - k^2}{(R - 1)^2}} - \frac{R + 1}{R - 1},$$
(5)

where R is a reflection coefficient.

The extinction coefficient (k) is determined by the following equation [19]:

$$k = \alpha \lambda / (4\pi), \tag{6}$$

where λ is the wavelength of incident light.

The dielectric constant is classified in two parts: real (ε_1) and imaginary (ε_2) ones. It can be computed each of the real and imaginary parts of dielectric constant (ε_r and ε_{im}) by the following equations

[20, 21]:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \tag{7}$$

$$\varepsilon_2 = 2nk. \tag{8}$$

The optical conductivity has been determined by [22]

$$\sigma \quad \alpha nc/(4\pi), \tag{9}$$

where c is light velocity.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Absorbance and Transmittance

Figure 1 displays the variation of optical absorbance with wavelength for PEO/PVA/Fe₂O₃ nanocomposites. This figure notes that the spectra reveal that all these films show more absorbance in ultraviolet region. All nanocomposites show that low absorbance in the visible region. This behaviour can be explained as to interact with atoms, thus, the photon will be transmitted [23, 24]. If the wavelength decreases, the interaction between incident photon and material will occur, and the photon will be absorbed; the absorbance increases with increasing of weight percentages of the nanomaterials. This is due to absorption of the incident light by free electrons [25].

Figure 2 shows the transmittance of $PEO/PVA/Fe_2O_3$ nanocomposites with wavelength of photon. As shown in this figure, the



Fig. 1. Variation absorbance spectra of $PEO/PVA/Fe_2O_3$ nanocomposites with wavelength.



Fig. 2. Variation transmittance of $\rm PEO/PVA/Fe_2O_3$ nanocomposites with wavelength.



Fig. 3. Variation of absorption coefficient (α) of PEO/PVA/Fe₂O₃ nanocomposites with photon energy.

transmittance decreases with the increase in Fe_2O_3 nanoparticles; this is caused by the added Fe_2O_3 nanoparticles [26].

3.2. Absorption Coefficient (α) and Energy Gaps of the Allowed and Forbidden Transitions

The absorption coefficient (α) is calculated by using Eq. (3). Figure 3 shows that the absorption coefficient (α) as a function of the photon energy for the PVA/PEO blend with different concentration of Fe₂O₃ nanoparticles. It can be noted that absorption is low at low energy. This means that the possibility of electron transition is low because the energy of the incident photon is not sufficient to move the electron from the valence band to the conduction band ($h\nu < E_{g}$).

At high energies, absorption is greater; this shows that there is great possibility for electron transitions; consequently, the energy of incident photon is enough to move the electron from the valence band to the conduction band; this means that the energy of the incident photon is greater than the forbidden energy gap [27–29]. This one shows that the absorption coefficient assists in figuring out the nature of electron transition; when the values of the absorption coefficient is high $\alpha > 10^4$ cm⁻¹ at high energies, it is expected that direct transition of electron occurs; the energy and moment are maintained by the electrons and photons, on the other hand, when the values of the absorption coefficient is low $\alpha < 10^4$ cm⁻¹ [30].

The allowed and forbidden indirect transition energy gaps have been calculated by using Eq. (4). Figures 4 and 5 show the relation-



Fig. 4. Variation of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ of PEO/PVA/Fe₂O₃ nanocomposites with photon energy.



Fig. 5. Variation of $(\alpha h\nu)^{1/3}$ of PEO/PVA/Fe₂O₃ nanocomposites with photon energy.

ship between $(\alpha h\nu)^{1/2}$, $(\alpha h\nu)^{1/3}$ and the photon energy of PEO/PVA/Fe₂O₃ NCs. The values of the energy gap decrease as the percentage of Fe₂O₃ nanoparticles increases. The creation of localized levels inside the forbidden energy gap is responsible for this occurrence [31–33].

3.3. Extinction Coefficient and Refractive Index

Figure 6 shows the extinction coefficient (k) of PEO/PVA/Fe₂O₃ nanocomposites as a function of wavelength. It can be noted that k has low values at low values of concentration, but it increases with the increasing of the concentration of Fe₂O₃ nanoparticles. This is attributed to increased absorption coefficient with the increase of



Fig. 6. Variation of extinction coefficient of $\rm PEO/PVA/Fe_2O_3$ nanocomposite with wavelength.



Fig. 7. Variation of refractive index of $\rm PEO/PVA/Fe_2O_3$ nanocomposites with wavelength.

weight percentages of Fe_2O_3 nanoparticles [34, 35]. The extinction coefficient has high values at UV region; this behaviour is attributed to high absorbance of all samples of nanocomposites [36]. Also, extinction coefficient of nanocomposites increases with the increasing of the wavelength at visible and near-infrared regions that is attributed to the absorption coefficient of nanocomposites, which is approximately constant at visible and near-infrared region; hence, the extinction coefficient increases with increasing of the wavelength [36–38].

The refractive index of PEO/PVA/Fe₂O₃ nanocomposites as a function of wavelength is shown in Fig. 7. It can be seen that the refractive index increases with increasing the weight percentages of the concentration of Fe₂O₃ nanoparticles. In addition, it is decreased with the increase of the wavelength. This behaviour is attributed to the increase of the density of nanocomposites. When the incident light interacts with a sample, refractivity at UV region is high; hence, the values of refractive index will be increased [39, 40].

3.4. Real and Imaginary Parts of Dielectric Constant

Figure 8 shows the change of ε_1 as a function of the wavelength for PEO/PVA/Fe₂O₃ nanocomposites. It can be seen that ε_1 depends considerably on n^2 due to low value of k^2 ; so, the real dielectric constant is increased with the increase of the concentration of Fe₂O₃ nanoparticles.

Figure 9 shows the change of ε_2 as a function of the wavelength. It can be seen that ε_2 is dependent on k values, which is changed with changing the absorption coefficient due to the relation between



Fig. 8. Variation of real part of dielectric constant for the $PEO/PVA/Fe_2O_3$ nanocomposites with wavelength.



Fig. 9. Variation of imaginary part of dielectric constant for the $PEO/PVA/Fe_2O_3$ nanocomposites with wavelength.



Fig. 10. Variation of optical conductivity for the $PEO-PVA-Fe_2O_3$ nano-composites with wavelength.

 α and k. This behaviour is consistent with the results of Refs. [41, 42].

3.5. Optical Conductivity of PEO/PVA/Fe₂O₃ Nanocomposites

Figure 10 shows that the relationship between optical conductivity of $PEO/PVA/Fe_2O_3$ nanocomposites and wavelength. The optical conductivity for all samples of nanocomposites is decreased with the increasing the wavelength; this behaviour is attributed to the optical-conductivity dependence on the wavelength of the radiation incident on the samples of nanocomposites; the increase of optical conductivity at a low wavelength of photon is due to high absorbance of all samples of nanocomposites in this region and, hence, increase of the charge-transfer excitations [43]. In addition, the optical conductivity of nanocomposites is increased with the increase of Fe_2O_3 nanoparticles' concentration that is related to the increase of the absorption coefficient and, consequently, increasing the optical conductivity of PEO/PVA/Fe₂O₃ nanocomposites [44].

3.6. Application of $PEO/PVA/FE_2O_3$ Nanocomposites for Antibacterial Activity

Figure 11 shows the variation of inhibition zone diameter with Fe_2O_3 nanoparticles' concentration against *Escherichia coli* for the PEO/PVA/Fe₂O₃ nanocomposites. In this figure, the inhibition zone increases with increasing concentration of Fe_2O_3 nanoparticles. The reason for the antibacterial activity of PEO/PVA/Fe₂O₃ nanocomposites may be due to the presence of reactive oxygen species (ROS) produced with different concentrations of Fe_2O_3 nanoparticles.

The reason for the nanocomposites' antibacterial activity could be the chemical interaction between hydrogen peroxide and membrane [45, 46].

The produced hydrogen peroxide enters and kills the cell membrane of bacteria. The other possible mechanism of action is that the Fe_2O_3 nanoparticles in nanocomposites carry the positive charges, and the microbes have the negative charges, which create the electromagnetic attraction between the nanoparticles and the microbes. When the attraction is created, the microbes become oxidized, and they die instantly [47].



Fig. 11. Variation of inhibition zone diameter with Fe_2O_3 nanoparticles' concentration against *Escherichia coli* for the PEO/PVA/Fe₂O₃ NCs.

4. CONCLUSIONS

PEO/PVA as the host polymer-blend matrix was doped with ironoxide nanoparticles using a casting technique to make new and lowend optoelectronic nanocomposites. By increasing iron-oxide nanoparticles' concentration, $PEO/PVA/Fe_2O_3$ nanocomposites absorb more light. The absorbance of $PEO/PVA/Fe_2O_3$ NCs increases with increasing of concentration of Fe₂O₃ nanoparticles, while transmittance decreases. The energy gap of PEO/PVA blend was drop from 3.79 eV to 3.38 eV and from 2.79 eV to 2.18 eV for allowed and forbidden indirect transitions, respectively, when the ratio of ironoxide nanoparticles reached 6 wt.%. With increasing concentration of Fe_2O_3 nanoparticles, the extinction coefficient, absorption coefficient, refractive index, imaginary and real parts of dielectric constant and optical conductivity are increasing. With increasing frequency, the dielectric loss and dielectric constant drop, while the alternating-current electrical conductivity rises. The experimental results on antibacterial activity show that the inhibition zone diameter of nanocomposites increases with increasing of Fe₂O₃ nanoparticles' concentration. These results confirm the potential employee of these materials in optoelectronics fields such as light filters, transistors, sensors, diodes, lasers, electronics gates and in food packaging industries.

REFERENCES

- S. L. Jangra, K. Stalin, N. Dilbaghi, S. Kumar, J. Tawale, Surinder P. Singh, and Renu Pasricha, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12: 7105 (2012).
- 2. D. R. Paul and L. M. Robeso, Polymer, 49, No. 15: 3187 (2008).
- H. N. Obaid, M. A. Habeeb, F. L. Rashid, and A. Hashim, Journal of Engineering and Applied Sciences, 8, No. 5: 143 (2013); doi:10.36478/jeasci.2013.143.145
- B. S. Mudigoudra, S. P. Masti, and R. B. Chougale, Research Journal of Recent Sciences, 1, No. 9: 83 (2012); https://www.researchgate.net/publication/284506738_Thermal_Behavior_of _Poly_vinyl_alcoholPoly_vinyl_pyrrolidone_Chitosan_Ternary_Polymer_Ble nd_Films
- 5. M. A. Habeeb, European Journal of Scientific Research, 57, No. 3: 478 (2011).
- Sagadevan Suresh, American Chemical Science Journal, 3, No. 3: 325 (2013); doi:10.9734/ACSJ/2013/3503
- M. A. Habeeb and Z. S. Jaber, East European Journal of Physics, 4: 176 (2022); doi:10.26565/2312-4334-2022-4-18
- 8. T. S. Soliman and S. A. Vshivkov, J. Non-Cryst. Solids, 519: 119452 (2019); https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.05.028
- 9. A. H. Hadi and Majeed Ali Habeeb, Journal of Mechanical Engineering Re-

search an Developments, 44, No. 3: 265 (2021); https://jmerd.net/03-2021-265-274

- N. Manavizadeh, A. Khodayari, and E. Asl-Soleimani, *Proceedings of ISES World Congress*, 1: 1120 (2008); https://doi.org/10.1007/978-3-540-75997-3_220
- Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, Egyptian Journal of Chemistry, 63: 719 (2020); https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.14847.1900
- 12. T. Siddaiah, P. Ojha, N. O. Kumar, and C. Ramu, *Mater. Res.*, **21**, No. 5: 321 (2018); https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0987
- S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, Optical and Quantum Electronics, 54, No. 12: 854 (2022); https://doi.org/10.1007/s11082-022-04267-6
- C. Uma Devi, A. K. Sharma, and V. V. R. N. Rao, *Materials Letters*, 56, No. 3: 167 (2002); https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00434-2
- N. Hayder, M. A. Habeeb, and A. Hashim, Egyptian Journal of Chemistry, 63: 577 (2020); doi:10.21608/ejchem.2019.14646.1887
- V. Ghorbani, M. Ghanipour, and D. Dorranian, Opt. Quant. Electron, 48: 61 (2016); https://doi.org/10.1007/s11082-015-0335-7
- M. A. Habeeb, A. Hashim, and N. Hayder, *Egyptian Journal of Chemistry*, 63: 709 (2020); https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.13333.1832
- 18. S. Kramadhati and K. Thyagarajan, Int. Journal of Engineering Research and Development, 6, No. 8: 167 (2013).
- 19. A. Hashim, M. A. Habeeb, and Q. M. Jebur, *Egyptian Journal of Chemistry*, 63: 735 (2020); https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.14849.1901
- 20. S. Choudhary, J. Phys. Chem. Solids., 121: 196 (2018); https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.05.017
- 21. A. H. Mohammed and M. A. Habeeb, *HIV Nursing*, **22**, No. 2: 1167 (2022); https://doi.org/10.31838/hiv22.02.225
- 22 Mohammad Rezvanpour, Mahdi Hasanzadeh, Danial Azizi, Alireza Rezvanpour, and Mohammad Alizadeh, *Mater. Chem. Phys.*, **215**: 299 (2018); https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.05.044
- S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Physics and Chemistry of Solid State*, 23, No. 4: 785 (2022); doi:10.15330/pcss.23.4.785-792
- 24. M. Chirita and I. Grozescu, *Chem. Bull. 'POLITEHNICA' Univ. (Timişoara)*, 54, No. 68: 1 (2009); https://www.researchgate.net/profile/Chirita-Marius/publication/228924462_1_Fe_2_O_3-Nanoparticles_Physical_Properties_and_Their_Photochemical_And_Photoelectrochemi cal_Applications/links/55801afa08ae47ede114da7e/1-Fe-2-O-3-Nanoparticles-Physical-Properties-and-Their-Photochemical-And-Photoelectrochemical-Applications.pdf
- M. A. Habeeb and W. S. Mahdi, International Journal of Emerging Trends in Engineering Research, 7, No. 9: 247 (2019); doi:10.30534/ijeter/2019/06792019
- 26 T. S. Soliman and S. A. Vshivkov, J. Non-Cryst. Solids, 519: 119452 (2019); https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.05.028
- 27. Z. I. Zike and M. A. Habeeb, *HIV Nursing*, **22**, No. 2: 1185 (2022); https://doi.org/10.31838/hiv22.02.229
- M. Ghanipour and D. Dorranian, *Journal of Nanomaterials*, 2013: Article ID 897043 (2013); https://doi.org/10.1155/2013/897043

- 630 Majeed Ali HABEEB, Ahmed HASHIM, and Ranya Mahmood MOHAMMED
- M. A. Habeeb and R. S. Abdul Hamza, *Journal of Bionanoscience*, 12, No. 3: 328 (2018); https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1535
- 30. S. Ramesh and L. C. Wen, *Ionics (Kiel)*, **16**, No. 3: 255 (2010); https://doi.org/10.1007/s11581-009-0388-3
- M. A. Habeeb, A. Hashim, and N. Hayder, *Egyptian Journal of Chemistry*, 63: 697 (2020); https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.12439.1774
- 32. S. Kramadhati and K. Thyagarajan, Int. Journal of Engineering Research and Development, 6, No. 8: 15 (2013); https://www.ijerd.com/paper/vol6issue8/D06081921.pdf
- N. K. Abbas, M. A. Habeeb, and A. J. K. Algidsawi, International Journal of Polymer Science, 2015: 926789 (2015); https://doi.org/10.1155/2015/926789
- A. Goswami, A. K. Bajpai, and B. K. Sinha, *Polym. Bull.*, **75**, No. 2: 781 (2018); https://doi.org/10.1007/s00289-017-2067-2
- M. A. Habeeb and W. K. Kadhim, Journal of Engineering and Applied Sciences, 9, No. 4: 109 (2014); doi:10.36478/jeasci.2014.109.113
- A. Choudhary, J. Phys. Chem. Solids, 2018, No. 121: 196 (2018); https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.05.017
- M. A. Habeeb, Journal of Engineering and Applied Sciences, 9, No. 4: 102 (2014); doi:10.36478/jeasci.2014.102.108
- Goutam Chakraborty, Kajal Gupta, Dipak Rana, and Ajit Kumar Meikap, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 4, No. 2: 025005 (2013); doi:10.1088/2043-6262/4/2/025005
- A. H. Hadi and M. A. Habeeb, Journal of Physics: Conference Series, 1973, No. 1: 012063 (2021); doi:10.1088/1742-6596/1973/1/012063
- 40. R. Tintu, K. Saurav, K. Sulakshna, V. P. N. Nampoori, P. Radhakrishnan, and S. Thomas, J. Non-Oxide Glas., 2, No. 4: 167 (2010).
- S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 17, No. 3: 941 (2022); https://doi.org/10.15251/DJNB.2022.173.941
- C. Uma Devi, A. K. Sharma, and V. V. R. N. Rao, *Materials Letters*, 56, Iss. 3: 167 (2002); https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00434-2
- 43. Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, *Egyptian Journal of Chemistry*, 63, No. 2: 611 (2020); https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.10197.1669
- Y. T. Prabhu, K. V. Rao, B. Siva Kumari, V. S. S. Kumar, T. Pavani, *International Nano Letters*, 5, No. 2: 85 (2015); doi:10.1007/s40089-015-0141-z
- 45. M. A. Habeeb and R. S. A. Hamza, Indonesian Journal of Electrical Engineering and Informatics, 6, No. 4: 428 (2018); doi:10.11591/ijeei.v6i1.511
- 46. L. Kungumadevi, R. Sathyamoorthy, and A. Subbarayan, *Solid. State. Electron.*, 54, 1: 58 (2010); doi:10.1016/j.sse.2009.09.023
- S. R. Kumar, R. G. Krishnan, International Journal of Pharmaceutical Sciences and Drug Research, 4, No. 2: 157 (2012); http://ijpsdr.com/index.php/ijpsdr/article/view/209

© 2023 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні.

PACS numbers: 81.20.Ym, 81.70.Fy, 87.19.xb, 87.64.M-, 87.80.Qk, 87.85.Rs, 92.40.qc

Water Purification Techniques Using Polyurethane Coated with Silver Nanodots for Clean and Healthy Environment

A. G. J. Patricia

Department of Physics, Mother Teresa Women's University, 624101 Kodaikanal, India

In this study, a filtrate system for water purification is developed using polyurethane foam (PUFS) coated with silver nanodots synthesized using monosaccharide sugars. Repetition of washing and drying results in stable PUFS with uniform coating. Highly antiresistant *E. coli* bacteria of 100 colony-forming units per ml are prepared to be used for testing. Silver-nanodots-coated PUF filter is soaked in this water for 20 minutes and analysed. The result shows very high reduction in bacterial population. This ensured pure drinking water can be obtained by this method at very low cost. Drinking water treatment using silver nanodots paves way for a healthy and safe living for mankind at places, where this precious commodity is.

У цьому дослідженні розроблено систему фільтрату для очищення води з використанням пінополіуретану (ППУС), покритого наноточками срібла, синтезованими з використанням моносахаридних цукрів. Результатом багаторазового промивання та сушіння є стійкий ППУС з рівномірним покриттям. Для тестування підготовлено високорезистентні бактерії *E. coli* по 100 колонієутворюючих одиниць на мл. Цідило з ППУ із покриттям срібними наноточками замочують у цій воді на 20 хвилин і аналізують. Результат показує дуже високе пониження бактеріяльної популяції. Це ґарантує, що чиста питна вода може бути одержана таким методом з дуже низькими витратами. Очищення питної води за допомогою срібних наноточок відкриває шлях до здорового та безпечного життя людства в місцях, де знаходиться цей дорогоцінний продукт.

Key words: polyurethane foam, silver nanodots, *E. Coli*, water purification, health issues.

Ключові слова: пінополіуретан, срібні наноточки, кишкова паличка, очищення води, проблеми зі здоров'ям.

631

(Received 25 December, 2022)

1. INTRODUCTION

Drinking water has become a precious commodity today. The available drinking water is contaminated and is the common breeding ground for many pathogens like E. *coli* bacteria. In conventional methods, chlorine is commonly used for purification process.

The application of silver nanodots for water purification and disinfection of water was tried in this experimental study. For this purpose, the antibacterial properties of the polyurethane foam coated with synthesized silver nanodots were studied. The polyurethane foams were coated with silver nanodots by exposure of the foams to silver nanodots' solutions. Thereafter, repeated washing and drying yields uniformly coated stable polyurethane foam. These silvercoated foams can be used as a water filter. *E. coli* bacteria in the drinking water was chosen as indicator of contamination. The contaminated water contained a bacterial load of 100 colony-forming units (CFU) per ml, in which contact time of PU foam in water was one hour; the output bacterial load count of *Escherichia coli* was highly reduced.

This is a low-cost, simple and high-efficient procedure to remove pathogens in drinking water.

2. MATERIALS AND METHOD

2.1. Fabrication of Silver-Coated Polyurethane Foams

Polyurethane (PU) foams of sizes $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm} \times 2 \text{ mm}$ were cut and washed by deionised water repeatedly. Then, they were dried and, then, soaked in silver solutions for a day. Impurities and adsorbed substances were eliminated by washing with water. It was found that the coatings of silver nanodots were stable on the foam.

2.2. Microbiological Method

The contaminated water was analysed. It was found to contain bacteria like *E. coli*, *Staphylococcus*, *Streptococcus* species like *Dysenteriae*, *Salmonella* species. *E. coli*, *Staphylococcus aureus* (gram positive bacterium) and *Pseudomonas aeruginosa* (gram negative bacterium) were selected as major indicators of bacterial contamination of water. Then, nutrient broth was used as the growing medium for the microorganisms. Bacteria were grown in nutrient broth at 32° C for 10 h. The cultures were centrifuged; the cells were washed and suspended in distilled water, reaching a final concentration of $1 \cdot 10^5$ to $1 \cdot 10^6$ CFU/ml.

2.3. Test Tube Analysis

For the study, 10 ml of *E. coli*, *S. aureus* and *P. aeruginosa* cells suspended in water was taken in sterilized test tubes. Foam sizes of $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm} \times 2 \text{ mm}$ were cut and inserted into the tubes. At 30°C, the tubes were incubated. After one hour, the foam samples were taken out. The liquids were collected at the end of incubation; plating was done with this treated water by serial dilution method for 10°, 10⁻³ and 10⁻⁵ dilutions with tryptic soy agar (TSA). Plating was also done for the initial CFU count and with uncoated PU-treated solution. For every dilution, 10 µl of the solution were plated. Plating was done by the wet-plate method. The bacterial colonies were counted after 48 hours of incubation at 30°C.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

The results of the experiment showed excellent performance of the PUFS coated with silver nanodots. The first picture in Fig. 1 shows pure polyurethane foam, and it is white in colour. The second picture (Fig. 1, b) is silver-nanodots-coated polyurethane foam, and the colour changes from white to yellow.

The polyurethane foam coated with silver nanodots had zero bacterial colonies after contact time of thirty minutes. For *E. coli*, *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa* strains, the output count was nil.

The water treated with the control sample (pure PU) showed substantial growth on the plates. Initial water sample showed overgrowth in almost all the cases.

The bacterium count was decreased in the output water after



Fig. 1. *a*—Pure polyurethane (PUF); *b*—PUF coated with silver nanodots.



Fig. 2. *a*—Contaminated water; *b*—test with PUF; *c*—clear water.

TABLE. Reduction in bacterial counts in PU foam coated with silver nanodots.

No.	Bacterial strains	Pure polyurethane foam	Coated polyurethane foam
1.	Escherichia coli	$4.0{\cdot}10^6~CFU/ml$	nil
2.	Staphylococcus aureus	$5.0 \cdot 10^6 \ \mathrm{CFU/ml}$	nil
3.	Pseudomonas eruginosa	$2.0{\cdot}10^7~CFU/ml$	nil

passing through the coated foam for *E. coli*, *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa*. This was checked for input loads of $1\cdot10^5$ and $1\cdot10^6$ CFU/ml. There was no growth below the PU coated with silver nanodots, while growth was seen in case of pure PU, which again confirms the antibacterial property of PU coated with silver nanodots (see Fig. 2).

The following Table gives an idea about the antibacterial effect of silver-coated polyurethane foam on various kinds of bacteria.

4. CONCLUSION

The polyurethane foams coated with silver nanodots had a stable binding even after repeated washing and drying.

With high input bacterial load, the foam material was checked for its antibacterial properties, and the bacterium count was zero in the treated water.

It was found that the coated polyurethane foam could remove all types of pathogens.

The life cycle of the coated PU was tested many times and found to function with the same efficiency.

The method employed here is an eco-friendly approach, and the chemicals involved are nontoxic, commonly available and cost effective.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author acknowledges the continuous help and support of Dr. K. Prabha (MTWU, Kodaikanal) and Mr. J. Ramanan (SunTec Systems).

REFERENCES

- 1. A. Dabrowski, Adv. Colloid Interface Sci., 93: 35 (2001); https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8
- Y. M. Slokar and A. Majcen Le Marechal, Dyes Pigm., 37, No. 4: 335 (1998); doi:10.1016/s0143-7208(97)00075-2
- Tonni Agustiono Kurniawan, Gilbert Y. S. Chan, Wai-Hung Lo, and Sandhya Babel, *Chem. Eng. J.*, **118**, Nos. 1–2: 93 (2006); https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.01.015
- Atonio Marco, Santiago Esplugas, and Gabriele Saum, *Wat. Sci. Tech.*, 35, No. 4: 231 (1997); https://doi.org/10.2166/wst.1997.0147
- S. M. Ghoreishi and R. Haghighi, *Chem. Eng. J.*, 95: 163 (2003); https://doi.org/10.1016/S1385-8947(03)00100-1
- G. McMullan, C. Meehan, A. Conneely, N. Kirby, T. Robinson, P. Nigam, I. M. Banat, R. Marchant, and W. F. Smyth, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 56: 81 (2001); doi:10.1007/s002530000587
- 7. Yuzhu Fu and T. Viraraghavan, *Bioresour. Technol.*, **79**: 251 (2001); https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00028-1
- V. Kumar, L. Wati, P. Nigam, I. M. Banat, B. S. Yadav, D. Singh, and R. Marchan, *Process Biochem.*, 33, No. 1: 83 (1998); https://doi.org/10.1016/S0032-9592(97)00047-2
- C. Wang, Y. Liu, L. Li, and H. Tan, Nanoscale, 6, No. 11: 5703 (2014); https://doi.org/10.1039/C4NR00423J
- Jiaqiang Wang, Jianfei Wang, Qiaoli Sun, Wei Wang, Zhiying Yan, Wenjuan Gong, and Liang Min, J. Mater. Chem., 19: 6597 (2009); https://doi.org/10.1039/b901109a
- Kai Yu, Shaogui Yang, Cun Liu, Hongzhe Chen, Hui Li, Cheng Sun, and Stephen A. Boyd, *Environ. Sci. Technol.*, 46: 7318 (2012); https://doi.org/10.1021/es3001954

© 2023 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні.

PACS numbers: 81.20.Ym, 87.19.xb, 87.64.M-, 87.80.Qk, 87.85.jf, 87.85.Rs, 89.60.Ec

Silver Nanodots as Novel Nanomaterial for Safe and Healthy Medical Environment

A. G. J. Patricia

Department of Physics, Mother Teresa Women's University, 624101 Kodaikanal, India

Today, the introduction of silver nanoparticles in medical products is rampant and, therefore, their toxic release into the environment gives rise to grave environmental issues. Environmental management is the need of the hour. The objective of this study is to create and harvest silver nanodots of sizes < 20 nm using a simple ingredient like monosaccharide fructose sugar in the lab, to analyse their antimicrobial properties and to find usage by functionalizing them in medical products to enhance their quality. This experimental process following in this study is rapid paced, ecofriendly, toxic free, than the existing conventional methods. These silver nanodots are unique in nature, when it is functionalized with medical products such as textiles and wound dressings. They are found to be toxin free providing a safe and healthy medical environment. Infections are reduced nearly hundred percent due to silver-nanodots' high antimicrobial potential. The toxic release into the environment is near zero, than the rest nanoparticles used in medical products.

Сьогодні впровадження наночастинок срібла у медичні вироби є повсюдним явищем, і тому їхній токсичний викид у навколишнє середовище породжує серйозні екологічні проблеми. Екологічний менеджмент — це вимога часу. Мета цього дослідження полягає в тому, щоб створити та зібрати наноточки срібла розміром < 20 нм з використанням простого інґредієнта, такого як моносахаридний фруктозний цукор, у лабораторії, проаналізувати їхні антимікробні властивості та знайти застосування, функціоналізуючи їх у медичних продуктах для поліпшення їхньої якости. Цей експериментальний процес, описаний у цьому дослідженні, є швидким, екологічно чистим, нетоксичним, аніж наявні традиційні методи. Ці срібні наноточки є унікальними за своєю природою, коли вони функціонують з медичними виробами, такими як текстиль і пов'язки для ран. Встановлено, що вони не містять токсинів, забезпечуючи безпечне та здорове медичне середовище. Інфекції понижуються майже на сто відсотків завдяки високому антимікробному по-

637

тенціялу срібних наноточок. Токсичний викид у навколишнє середовище близький до нуля, ніж решти наночастинок, що використовуються в медичних виробах.

Key words: silver nanodots, fructose, antibacterial activity, medical environment, health issues, safety measures.

Ключові слова: наноточки срібла, фруктоза, антибактеріяльна активність, медичне середовище, проблеми зі здоров'ям, заходи безпеки.

(Received 25 December, 2022)

1. INTRODUCTION

It is necessary for humans to live in a safe and heathy medical environment, especially, in places, where infections reign supreme like hospitals. The focus of this study was to design silver nanoparticles that will have the desired safe effect on human health and environment [1]. Therefore, silver nanodots were created in the lab, using chemical reduction of simple ingredient like fructose, a novel nanomaterial in materials metrology and synthesis [2–5]. With enhanced antimicrobial activity and reduced toxicity, these silver nanodots are environmentally safe products to be used in medical textiles and products [5, 6]. In this study, it was found that the tiny silver nanodots could be used in medical environment due to their high antimicrobial properties [6-9].

2. MATERIALS AND METHODS

The chemicals used for the study were purchased from Sigma Aldrich. In this synthesis process, a chemical solution was prepared by mixing 0.05 gm of fructose sugar in 100 ml of deionized water taken in a conical flask. Then, a small amount of 0.001 PVA was added to the above solution and stirred by keeping the flask on a magnetic stirrer at room temperature. Another solution of 0.00010 gm of silver nitrate was added to the above mixture drop-by-drop at regular intervals. This addition turned the solution to dark brown within half an hour that is the indication of nanosilver. Thus, the chemical reduction of silver nitrate has taken place at the lab at a very rapid pace. The solution was stable for days together.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Antibacterial property of hospital fabrics was tested against clinically isolated pathogens like *E. coli*—the major cause for wound in-
fections by disc diffusion and colony-forming count method.

3.1. Disc Diffusion Method

Silver-nanodots-coated cotton fabrics used for medical purposes were taken. The method was performed in Muller-Hinton agar (MHA) medium as shown in Figs. 1 and 2.

Dried silver-nanoparticles-coated cotton fabrics were cut into 1 cm size in diameter, sterilized at 120° C for 10 min and placed on plates that already inoculated with pathogens *E. coli*, which were then incubated at 37° C for 24 h. The subsequent inhibition zone was measured and was found very high [10–12].

3.2. Colony-Forming Count Method

Dried silver-nanodots-coated cotton fabrics were cut into a square shape with 2 cm. The sample pieces were sterilized by autoclaving in the boiling tube at 120° C for 10 min; then, 1 ml of medium was taken. Finally, 30 µl of 16-h culture of pathogens were inoculated and incubated for 24 h and 48 h at 37° C. An empty fabric was used



Fig. 1. With control.



Fig. 2. E. coli inhibition.

TABLE. Count method.

Contact time	E. coli impregnated cloth	Pure cloth
0 h	$1.20 \cdot 10^5$	$1.20 \cdot 10^5$
24h	$4.40 \cdot 10^2$	$1.30 \cdot 10^2$
% reduction/increase	99.7% reduction	35.2% increase

as control in all the experiments. After incubation, 0.1 ml of sample was procured from the tubes and tested. The plate was incubated at 37° C for 24 h. The tubes and plate were monitored for bacterial growth [13–15], and the results are given in Table.

4. CONCLUSIONS

Conclusively, it was found silver nanodots, and the medical environment was safe and devoid of infections and did not pose environmental hazards. They inhibit the growth of bacteria and other microorganisms in the hospital environment. Silver nanoparticles are highly bactericidal; therefore, the usage of silver nanodots in medical product and environment is toxic free and hazard less. In addition, the toxicity of silver nanodots depends on various factors, including size, aggregation, composition, crystallinity, surface functionalization, which have to be studied in the future.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author expresses her gratitude to Mr. J. Ramanan (SunTec Systems) for his funding and continuous encouragement.

REFERENCES

- Y. Cui, Q. Q. Wei, H. K. Park, and C. M. Lieber, Science, 293, No. 5533: 1289 (2001); https://doi.org/10.1126/science.1062711
- T. M. Straub and D. P. Chandler, J. Microbiol. Methods, 53, No. 2: 185 (2003); https://doi.org/10.1016/S0167-7012(03)00023-X
- Priyanka Trivedi, Manish Khandelwal, and Priyanka Srivastava, J. Microb. Biochem. Technol., S4: 004 (2014); http://dx.doi.org/10.4172/1948-5948.S4-004
- 4. Jiwen Zheng, Jeffrey D. Clogston, Anil K. Patri, Marina A. Dobrovolskaia, and Scott E. McNei, J. Nanomedic. Nanotechnol., 5, Suppl.: 001 (2011); doi:10.4172/2157-7439.s5-001
- G. Sharma, N. D. Jasuja, Rajgovind, P. Singhal, and S. C. Joshi, J. Microb. Biochem. Technol., 6, Iss: 5: 274 (2014); doi:10.4172/1948-5948.1000156
- 6. Basavaraj S. Hungund, Gayatri R. Dhulappanavar, and Narasimha H.

Ayachit, J. Nanomedic. Nanotechnol., 6, Iss. 2: 000271 (2015); doi:10.4172/2157-7439.1000271

- S. Shahrokh, B. Hosseinkhani, and G. Emtiazi, J Bioproces. Biotechniq., 4: Iss. 4: 1000162 (2014); doi:10.4172/2155-9821.1000162
- 8. Vishvanath Tiwari, Manoj Kumar Khokar, Monalisa Tiwari, Swati Barala, and Manish Kumar, J. Nanomedic. Nanotechnol., 5, Iss. 6: 1000246 (2014); doi:10.4172/2157-7439.1000246
- A. M. Caminade, R. Laurent, and J. P. Majoral, Adv. Drug. Deliv. Rev., 57: 2130 (2005); https://doi.org/10.1016/j.addr.2005.09.011
- 10. J. Song, H. Kim, Y. Jang, and J. Jang, ACS Appl. Mater. Interfaces, 5: 11563 (2013); https://doi.org/10.1021/am402310u
- H. J. Johnston, G. Hutchison, F. M. Christensen, S. Peters, S. Hankin, and V. Stone, *Crit. Rev. Toxicol.*, **40**: 328 (2010); https://doi.org/10.3109/10408440903453074
- H. L. Liu, S. A. Dai, K. Y. Fu, and S. H. Hsu, Int. J. Nanomed., 5: 1017 (2010); https://doi.org/10.2147/IJN.S14572
- C. Ragupathi, R. Azhagu Raj, G. Ramalingam, K. Arun Kumar, and N. Mohamed Basith, Adv. Sci. Eng. Med., 8, No. 11: 862 (2016); https://doi.org/10.1166/asem.2016.1927
- A. Lakshmanan, P. Surendran, N. Manivannan, M. Sathish, C. Balalakshmi, N. Suganthy, P. Rameshkumar, K. Kaviyarasu, and G. Ramalingam, *Materials Today: Proceedings*, **36**, Pt. 2: 171 (2021); doi:10.1016/j.matpr.2020.02.694
- Pandiyan Surendran, Arumugam Lakshmanan, Gandhirajan Vinitha, Gopal Ramalingam, and Pitchan Rameshkumar, *Luminescence*, 35, Iss. 2: 196 (2020); https://doi.org/10.1002/bio.3713

PACS numbers: 81.07.Pr, 81.16.Fg, 87.16.-b, 87.19.xb, 87.64.-t, 87.85.jj, 87.85.Rs

Антибактеріяльні властивості нанобіокомпозитних матеріялів на основі біогенних наночастинок срібла

С. М. Дибкова¹, Л. С. Рєзніченко¹, З. Р. Ульберг¹, В. І. Подольська¹, Т. Г. Грузіна¹, О. Б. Лютко², К. В. Вітрак², Л. М. Якубенко¹, Н. І. Грищенко¹

¹Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 42, 03142 Київ, Україна ²ДУ «Інститут травматології та ортопедії НАМН України», вул. Бульварно-Кудрявська, 27, 01154 Київ, Україна

У роботі представлено експериментальні результати дослідження антибактеріяльних властивостей нанобіокомпозитного (НБК) матеріялу, який містив ультрадисперсне срібло, синтезоване за допомогою пробіотика Lactobacillus plantarum. Показано, що фізико-хемічні властивості поверхні НБК, які визначаються концентрацією наночастинок (НЧ) срібла і рН середовища, відіграють значну роль у його антимікробній активності. Максимальні значення ζ-потенціялу НБК знаходилися в діяпазоні рН 6,5-7,0 за вмісту срібла у 15-25 мг/г. Такі параметри забезпечили високу антибактеріяльну дію досліджуваного НБК. Методом визначення респіраторної активности (РА) тестового штаму бактерій Е. coli K-A показано концентраційно залежну чутливість РА до досліджуваного НБК. Інгібувальна концентрація РА НБК становила 6-8 мкг/мл. Досліджено антибактеріяльну активність НБК щодо 17 штамів патогенних та умовно патогенних мікроорганізмів, які є загрозливими збудниками нозокоміяльних хвороб та ускладнень у хірургічній практиці. Майже всі тестовані штами проявили широкий рівень чутливости до НБК, інгібуючи ріст грам-(+) і грам-(-) бактерій. Показано підвищену активність НБК відносно клінічного ізоляту Staphylococcus aureus порівняно з музейним штамом. Мінімальні інгібувальні концентрації (МІК) НБК щодо досліджуваних тестових культур мікроорганізмів складали від 1,5 до 3,5 мкг/мл. Мінімальні бактерицидні концентрації (МБК) НБК складали діяпазон 8–22 мкг/мл. Одержані результати вказують на перспективність досліджуваного продукту «зеленої синтези» для медицини та ветеринарії завдяки поєднанню екологічно безпечного методу синтези, пролонгованої м'якої дії та низької токсичности, а та-

кож широкому спектру антимікробної активности НБК.

The article presents the experimental results on the antibacterial properties of nanobiocomposite (NBC) material, which contains ultradispersed silver nanoparticles (NPs) synthesized with the probiotic Lactobacillus plantarum. Synthesized NBC samples are investigated with transmission and scanning electron microscopies, spectroscopy analysis and electrophoresis method. As shown, the physical and chemical properties of the NBC surface, which are determined by the silver-NPs' concentration and the pH of the medium, play a significant role in the NBC antimicrobial activity. The electrosurface properties of the nanobiocomposite based on L. plantarum and stabilized in the matrix cell ultradispersed silver are characterized by a low surface charge and a hydrophilic surface. The electrokinetic potential correlates with the content of silver NPs. The Ag-NPs' concentration of 15-25 mg/g is optimal and corresponds to the least damage of the cell matrix and the formation of silver NPs in a narrow size range of 2-6 nm. The maximum values of the NBC ζ -potential are in the range of pH 6.5-7.0. Such parameters ensure a high antibacterial effect of NBC. The method of determining the respiratory activity (RA) of the test strain of bacteria E. coli K-A shows the concentration-dependent sensitivity of RA to NBC. The inhibiting concentration of RA by nanobiocomposite is of $6-8 \mu g/ml$. The antibacterial activity of NBC against 17 strains of the pathogenic and opportunistic microorganisms, which are threatening agents of nosocomial diseases and complications in surgical practice, is studied. Almost all tested strains show a wide level of sensitivity to NBC, inhibiting the growth of the gram-(+) and gram-(-) bacteria. The increased activity of NBC in relation to the clinical isolate of S. aureus compared to the museum strain is shown. The minimum inhibitory concentrations (MIC) of NBC for the studied test cultures of microorganisms ranged from 1.5 μ g/ml to 3.5 μ g/ml. The minimum bactericidal concentration (MBC) of NBC is in the range of 8-22 µg/ml. The results obtained indicate the prospects of the 'green-synthesized' product for medicine and veterinary medicine due to the combination of an environmentally safe synthesis method, prolonged mild action and low toxicity, as well as a wide spectrum of antimicrobial activity of NBC.

Ключові слова: нанобіокомпозит, наночастинки срібла, лактобактерії, антимікробна дія, респіраторна активність, дзета-потенціял.

Key words: nanobiocomposite, silver nanoparticles, antimicrobial action, respiratory activity, lactobacilli, zeta-potential.

(Отримано 30 січня 2023 р.)

1. ВСТУП

В Україні виробництво антимікробних засобів зовнішнього застосування до останнього часу не було пріоритетним з огляду на вже

наявні засоби (хлоргексидин, декасан, йодовмісні лікарські засоби тощо). Однак дослідження останніх років свідчать, що наночастинки (НЧ) металів, зокрема НЧ срібла чи міді, беручи до уваги їхню високу антимікробну активність проти широкого спектру мікроорганізмів, можуть бути більш ефективними під час лікування гнійно-запальних захворювань та ускладнень у хірургічній практиці. Пандемія короновірусної хвороби (COVID-2019) також виявила потребу в дослідженнях і розробці нових протимікробних препаратів для запобіження виникненню резистентности бактерій до таких засобів, оскільки респіраторні вірусні інфекції можуть призвести до вторинних бактеріяльних інфекцій [1].

Відомо, що НЧ металів мають неспецифічний механізм антибактеріяльної активности, тобто вони не зв'язуються із специфічними рецепторами бактеріяльної клітини [2]. Це утруднює формування у мікроорганізмів резистентности до НЧ, а також розширює спектер їхньої антибактеріяльної активности. На даний момент є дані про використання НЧ золота, срібла та міді, оксидів Цинку та Купруму, селену чи то НЧ в комбінації з антибіотиками для боротьби з мультирезистентністю патогенних мікроорганізмів до антибіотиків і для підвищення антибактеріяльної активности [3-6]. Бактерії, що належать до групи ESKAPEE (Enterococcus faecium, Staphylococcus aureus. Klebsiella pneumoniae, Acinetobacter baumannii, Pseudomonas aeruginosa, Enterobacter spp., Escherichia coli), найчастіше пов'язують із антимікробною резистентністю; вони превалюють серед нозокоміяльних інфекцій у світі [7].

Біогенні НЧ срібла привертають увагу наукової спільноти завдяки їхній багатогранності та можливості широкого застосування. Розробка нанопродуктів «зеленої синтези» дасть змогу використовувати нанобіокомпозити, які поряд з високою антимікробною дією будуть мати понижену токсичність, екобезпечність, стабільність і високу біосумісність [8]. В цьому сенсі значний інтерес становлять нанобіокомпозити на основі лактобактерій. Останні дослідження структурних особливостей та імунологічної спрямованости поверхневих гліканів бактерій *Lactobacillus plantarum* [9] чітко показали, що поверхневий капсулярний полісахарид має імуностимуляторні властивості, індукуючи значне вироблення клітинами цитокіну ІFN γ . Як свідчать останні дослідження, комбінація антимікробних аґентів є можливою стратегією запобігти появі резистентних штамів і зменшити формування небажаних властивостей [10, 11].

Варіябельність біологічної дії НЧ металів визначається їхніми концентрацією, зарядом, природою стабілізувальних структур, а також детермінованою здатністю біологічних клітин до акумуляції їх і трансформації. Тому ключовими проблемами під час вивчення біологічної дії конкретного виду НЧ (зокрема в складі нанобіокомпозитів) є з'ясування характеру взаємодії НЧ металів з бактеріяльними клітинами, а саме, шляхів акумуляції їх, особливостей взаємодій із мембранами, молекулярними структурами, впливу на метаболічні процеси та фізико-хемічні властивості [12]. Дослідження механізму антибактеріяльної дії НЧ Аg, синтезованих з використанням водного екстракту листя цикорію (*Cichorium intybus*), уможливило зробити висновок, що завдяки біосумісності НЧ вони діють за методою «троянського коня» [13]. Тобто їм вдається підійти максимально близько до бактеріяльної мембрани й акумулюватися, що згодом викликає зміни клітинної морфології, процес реплікації ДНК, індукуючи окиснювальний стрес і загибель бактерій.

Метою даною роботи було дослідження фізико-хемічних поверхневих характеристик нанобіокомпозиту на основі *Lactobacillus plantarum* з біогенним сріблом, а також дослідження антимікробної активности створюваних антимікробних засобів на його основі для зовнішнього застосування відносно спектру грампозитивних і грамнеґативних умовно-патогенних і патогенних мікроорганізмів.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ

Культура й умови росту. В якості біологічної матриці використану культуру *L. plantarum* виділено з пробіотичного препарату «Флактонія» («БІОФІРМА», Україна). Біомасу бактерій нарощували в модифікованому живильному середовищі МРС наступного складу, г/л: глюкоза — 20,0, панкреатичний гідролізат казеїну — 10,0, автолізат кормових дріжджів — 30,0, двозаміщений Калію фосфат — 2,0, Натрію ацетат — 2,0, амонію цитрат — 1,0, Манґану сульфат — 0,2, Маґнію сульфат — 0,1; вода — до 1,0 л, рН 6,4 [14]. Нічну прекультуру бактерій (1% об.) вносили у колби об'ємом у 250 см³ та культивували в аеробних умовах за температури у 28°С протягом 24 год.

Синтеза НБК на основі лактобактерій. Синтеза НБК проводилася згідно з методою, наведеною в [15]; коротко: згущену та двічі відмиту дистильованою водою на центрифузі вологу біомасу обробляли 0,03 М-розчином NaOH за перемішування протягом 30 хв., після чого повільно вводили 0,05 М [Ag(NH₃)₂]NO₃ в потрібній концентрації. Суміш одразу ізолювали від світла темною плівкою та перемішували на качалці із 120 об/хв. протягом 48 год. за кімнатної температури. Одержаний НБК двічі відмивали дистильованою водою. Наявність срібла у висушених (30°C) зразках НБК і у фільтраті після його відділення контролювали за допомогою енергодисперсійного рентґенофлюоресцентного (EDXRF) спектрометра ElvaX (ООО «Элватех», Україна). Як показала аналіза, у фільтраті практично відсутні йони Арґентуму.

За даними рентґеноструктурної аналізи й електронномікроскопічних досліджень синтезованого нами НБК-матеріялу зазначена метода дає змогу одержувати субколоїдні частинки з вузьким розподілом за розмірами [16]. Середній розмір частинок становить $4 \pm 0,4$ нм; 90% НЧ попадають у діяпазон 2–6 нм. Визначені з картини мікродифракції міжплощинні віддалі переважно відповідають кристалам кубічної структури.

Ліофілізація та регідратація *L. plantarum* і НБК. Їх проводили згідно з методичними рекомендаціями [17] у стерильних умовах із використанням ліофільної сушки ALPHA 1-4 LD-2 (Німеччина) з попереднім заморожуванням біомаси за -65°С. На етапі підготовки до біомаси додавали захисне сахарозо-желатинове середовище у співвідношенні 1:3. Регідратація зразків ліофілізованих препаратів проводилась у 1 мл 0,56%-фізіологічного розчину NaCl протягом 1 години.

Електрокінетичний потенціял клітин і НБК. Його міряли за $24 \pm 0,5^{\circ}$ С за методою мікроелектрофорезу у комірці закритого типу. Плаский кварцовий капіляр шириною у 10 мм і товщиною у 1 мм було використано як електрофоретичну комірку. Електрокінетичний потенціял ζ розраховували за формулою Гельмгольця-Смолуховського: $u = \zeta \varepsilon/\eta$, де u — електрофоретична рухливість (швидкість руху частинки за напружености поля у 1 В/см), η — в'язкість, $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$ — діелектрична постійна середовища [18]. Це наближення справедливе для частинок із розміром у $\cong 1$ мкм і за величини Дебайового радіюса екранування порядку декількох нм, коли йонна сила середовища становить $\cong 0,02$ М.

Реєстрація спектрів поглинання. Контроль за синтезою ультрадисперсного срібла у клітинах мікроорганізмів здійснювали методою спектроскопії в ультрафіолетовій і видимій областях. Спектри поглинання водних суспензій клітин з інкорпорованими НЧ срібла реєстрували за допомогою спектрофотометра СФ-46 (ЛОМО, Росія). Похибку, внесену розсіянням на клітинах, враховували, беручи для порівняння суспензію необроблених клітин. До спектрів було застосовано нормування в інтервалі від 0,0 до 1,0 відносно значень поглинання за λ_{max} . Спектри нормували за допомогою комп'ютерної програми ORIGIN 10.5.

Електронно-мікроскопічні дослідження. Зображення одержували із застосуванням мікроскопів JEM 1230 (JEOL, Японія) та Tesla BS-340 (Чехія). Препарати НБК наносили на вкриту колодієм і напорошену вуглецем мідну сітку або тонким шаром на металеву пластину та висушували за кімнатної температури.

Оцінка антибактеріяльної дії НБК виконувалася з використанням трьох метод. 1. Метода оцінки респіраторної активности (РА) бактеріяльних клітин.

Реєстрація РА проводилась у відкритій комірці з використанням ліофілізованої тестової культури бактерій штаму *E. coli K–A* після 30-хвилинної регідратації у фізіологічному розчині (0,56% NaCl). Вимірюваним параметром слугувала зміна величини концентрації розчиненого кисню в пробі (в середовищі міряння) за досягнення постійного значення. Як видно з результатів, наведених на рис. 1, час досягання максимальної величини наситу киснем (100% або 10 мг/мл O_2) складав 2–3 хв. Виходячи з цього, вплив досліджуваних антибактеріяльних матеріялів на величину РА бактерій оцінювали через 3 хвилини після контакту їх з клітинами. РА реєстрували за допомогою кисень-чутливої комбінованої електроди Кларкового типу АЖА-101М (Гомельський завод вимірювальних приладів, Республіка Білорусь). Умови аналізи: об'єм проби — 5 мл 0,56% NaCl (середовище міряння), концентрація клітин — 5 мг/мл, температура міряння — 37°С.

Для порівняння було використано комерційний антибактеріяльний засіб — 0,05%-розчин хлоргексидину («Віола», Україна). Діяпазон досліджених концентрацій хлоргексидину складав 1–10 мкг/мл.

2. Диско-дифузійна метода [19–21]. Експерименти було виконано із залученням 17 колекційних штамів із лабораторії мікробіології та хіміотерапії ДУ «Інститут травматології та ортопедії НАМН України»: Serratia marcescens, Escherichia coli 055, Escherichia coli ATCC (American Type Culture Collection), Enterococcus faecalis ATCC, Enterobacter aerogenes, Acinetobacter



Рис. 1. Кінетика респіраторної активности бактерій *E. coli K–A.* О₂ — концентрація кисню в середовищі міряння.¹

baumannii, Staphylococcus aureus ATCC, Staphylococcus aureus 209, Staphylococcus epidermidis, Klebsiella pneumoniae, Salmonella typhimurium, Shigella sonnei, Shigella flexneri, Pseudomonas aeruginosa ATCC, Proteus mirabilis, Proteus vulgaris, Candida albicans.

Культури мікроорганізмів нарощували на рідкому поживному середовищі (МПБ) протягом 18–20 год. за температури у 37°С. В роботі використовували стандартний інокулюм, що відповідає 0,5 за стандартом Мак Фарланда. На поверхню чашки Петрі із щільним поживним середовищем (агар Мюллера–Хінтона) наносили 100 мкл суспензії мікроорганізмів і розподіляли по всій площині поверхні шпателем. Після цього на чашки стерильним пінцетом поміщали диски з картону діяметром у 6 мм («Аспект», Україна), на який наносили по 20 мкл досліджуваного НБК. Після аплікації дисків чашки поміщали у термостат й інкубували за температури у 37°С протягом 24 годин. Після закінчення терміну інкубації для обліку результатів чашки поміщали догори дном на темну матову поверхню та вимірювали діяметер зон затримки росту з точністю до 1 мм. Під час вимірювання зон затримки росту орієнтувалися на зону повного пригнічення видимого росту.

3. Метода визначення мінімальної інгібувальної концентрації (МІК) та мінімальної бактерицидної концентрації (МБК). Величини МІК НБК і МБК НБК по відношенню до тестових культур патогенних та умовно-патогенних штамів мікроорганізмів визначали у тесті з резазурином [22].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЄ ОБГОВОРЕННЯ

Досліджено фізико-хемічні й антибактеріяльні властивості нанобіокомпозитних препаратів на основі клітин пробіотичної культури *L. plantarum* із різним вмістом НЧ срібла — від 15,6 до 89,2 мг/г (на суху речовину).

Формування НЧ Ад в клітинах лактобактерій контролювали методом УФ-видимої спектроскопії. На рисунку 2 наведено нормовані спектри для 4 зразків НБК. Для всіх досліджених зразків було встановлено полосу поглинання з максимумом в області 380-400 нм і плече в області 410-460 нм. Характер залежностей не суперечить даним, одержаним для біогенних НЧ Ад в інших дослідженнях [23]; його пов'язують із збудженням поверхневих плазмонних коливань, що зумовлюють характерне забарвлення нанодисперсного срібла у різних середовищах.

Із збільшенням вмісту НЧ Ад з 15,6 до 31,8 мг/г (рис. 1, криві 1 і 2 відповідно) спостерігалося деяке звуження полоси поглинання, що може вказувати на формування більш однорідних за розміром наночастинок. Препарати, що містили 44,8 і 89,2 мг/г



Рис. 2. Спектри поглинання НБК препаратів на основі клітин L. plantarum в залежності від концентрації НЧ Ад у його складі: 1 — 15,6 мг/г; 2 — 31,3 мг/г; 3 — 44,8 мг/г; 4 — 89,2 мг/г (на суху речовину).²



Рис. 3. ТЕМ (a) і СЕМ (б) зображення НБК на основі *L. plantarum* і НЧ срібла та окремого фрагменту клітинної стінки (в) з НЧ ультрадисперсного срібла. Шкала 200 нм (a), 10 мкм (б) і 50 нм (в) відповідно.³

срібла, характеризувалися ширшою резонансною полосою, зсунутою у червону область; одночасно розширювалося плече, наявність якого вказує на присутність в НБК фракції аґреґованих НЧ срібла і на структурні відмінності сформованих фаз.

Дані трансмісійної та сканувальної електронних мікроскопій підтверджують спектральні характеристики. На рисунку 3, а наведено характерну ТЕМ-мікрофотографію клітин *L. plantarum* з біогенно сформованими НЧ срібла. Видно ознаки часткового руйнування клітинної стінки. Завдяки наявності в'язких компонентів на поверхні клітини аглютинували між собою (рис. 3, б); причому в проміжках між ними утворювалися глобулярні структури з НЧ Ад розміром у 50–200 нм, які складалися з менших частинок.

Спостереження за окремими фраґментами клітинної стінки (рис. 3, *в*) виявило в них велику кількість дуже малих, переважно сферичних частинок, які рівномірно розподілені в біополімерній матриці. Відомо, що для багатьох лактобактерій характерним є утворення впорядкованих S-шарів з протеїну або глікопротеїну, які формують пористу сітку з розміром комірок від 2 до 8 нм [24]. Саме ця обставина могла сприяти формуванню в клітинній стінці великої кількости практично монодисперсних НЧ, які обмежені розміром пори.

До чинників, які визначають аґреґативну стійкість і біологічну активність НБК разом з концентрацією та фазово-дисперсним станом НЧ Ад належать їхні поверхневі й електроповерхневі властивості. Згідно з [25], в результаті біогенного або хемікомікробіологічного формування НЧ срібла клітинами *L. plantarum* гідрофільність поверхні переважно зростала. Одночасно, за малої концентрації НЧ срібла це сприяло зміцненню (стабілізації) клітинної стінки, що забезпечувало підвищення виживаности клітин після заморожування під час ліофілізації [8].

Проведено порівняльні дослідження електрокінетичного (ζ) потенціялу синтезованих НБК на основі *L. plantarum* в залежності від вмісту в них НЧ Ag, а також клітин *L. plantarum* після 30хвилинного інкубування їх з хемічно синтезованим препаратом НЧ Ag. Останні синтезували за допомогою тетраборогідриду Натрію. Зрозуміло, що за певних умов подвійний електричний шар на поверхні клітини-матриці буде реаґувати на формування в ній НЧ срібла або на акумулювання доданих НЧ зміною поверхневого заряду та гідрофільно-гідрофобного балансу.

Наведена на рис. 4 залежність ζ -потенціялу НБК демонструє немонотонний концентраційно залежний характер щодо вмісту срібла у вигляді НЧ Ад. Як і самі клітини *L. plantarum*, які мають $\zeta = -23$ мВ, НБК зберіг свій неґативний заряд. Проте величина дзета-потенціялу була істотно меншою та становила –11,4 мВ за вмісту Ад у 15,6 мг/г. Із збільшенням вмісту срібла до 31,3 мг/г значення ζ -потенціялу наблизилося до значень необроблених клітин — -22,0 мВ. Зразки НБК, які містили 44,8 і 89,2 мг/г НЧ Ад, продемонстрували екстремальне падіння дзетапотенціялу до -9,7 мВ і до -6,2 мВ відповідно.

На вставці на рис. 4 наведено аналогічну залежність від концентрації доданих хемічно синтезованих НЧ срібла (крива 2) і від концентрації йонів срібла (AgNO₃) (крива 1). В першому випадку в області малих концентрацій НЧ Ag також відмічено зро-



Рис. 4. Залежність ζ-потенціялу НБК на основі клітин *L. plantarum* від концентрації срібла у вигляді НЧ в його складі (в перерахунку на 1 г сухого препарату). *Вставка*: Залежність ζ-потенціялу клітин *L. plantarum* від концентрації доданих хемічно синтезованих НЧ Ag (2) і концентрації АдNO₃ (1) після 30 хв. контакту.⁴

стання поверхневого заряду нанокомпозиту з ростом концентрації НЧ, який перевищував ζ -потенціял у –23 мВ у необроблених клітин *L. plantarum*. Але за більших концентрацій відбувалося його істотне пониження. Залежність від концентрації йонів Ag⁺ (вставка, крива 1) демонструвала практично монотонне пониження поверхневого заряду клітин *L. plantarum* в дослідженому інтервалі концентрацій.

Спостерігалися відмінності між препаратами з акумульованими НЧ срібла і з НЧ, синтезованими самою клітиною *L. plantarum*. У першому випадку, за малої концентрації НЧ Ад, адгезія неґативно заряджених частинок сприяла деякому зростанню сумарного неґативного заряду, який перевищував заряд необроблених клітин і, відповідно, ζ -потенціял. Для НБК із збільшенням вмісту НЧ спостерігалося екстремальне підвищення, а згодом — пониження неґативного ζ , який загалом був меншим за -23 мВ, що пояснюється фізіологічною реакцією клітин на дію НЧ Аg.

Як показали попередні дослідження [25], із збільшенням концентрації срібла у складі НБК зростає гідрофілізація поверхні, пов'язана із додатковим виділенням метаболітів як захисної реакції клітин. В результаті пошкодження клітинної стінки та витоку цитоплазми під дією високого вмісту НЧ у середовищі відбувається накопичення екзополімерів, які несуть невисокий або нульовий заряд, що добре видно на мікрофотографіях нанокомпозиту *L. plantarum*-Ag (рис. 3, *a*). Нейтральні екзополісахариди також зменшують ζ-потенціял бактерій завдяки зміщенню площини гідродинамічного шару в бік розчину [26].

Якщо прийняти, що токсичність НЧ Ад пояснюється розчиненими йонами Арґентуму, то їхня роль у пониженні поверхневого заряду може бути істотною, оскільки, як показано в ряді робіт [9], токсична дія НЧ Ад пов'язана з порушенням структури цитоплазматичної мембрани, і це може бути раннім етапом механізму токсичности, який включає порушення роботи транспортної функції мембран і мембранно-асоційованих ферментів енергетичного обміну. Цей ланцюжок врешті приводить до зміни електроповерхневих характеристик клітини [27]. Таке припущення підтверджується монотонним пониженням дзета-потенціялу L. plantarum під дією зростаючої концентрації AgNO₃ (рис. 4, вставка, крива 1), яке поряд з вищесказаним можна пояснити електростатичним екрануванням негативних зарядів на поверхні позитивно зарядженими йонами Арґентуму внаслідок їх біосорбшії.

Співставлення біологічної активности та поверхневих характеристик досліджених НБК вказує на те, що більш активними є препарати, які містять на поверхні гідрофільні екзополімери та несуть відносно невисокий заряд, що також було відмічено в роботах [9, 13, 25]. Цей момент особливо істотний, коли мова йде про взаємодію з однойменно зарядженими клітинами. А саме такі умови спостерігаються на практиці за взаємодії із патогенною мікрофлорою, більшість представників якої мають неґативний заряд поверхні. Якщо для синтезованих НЧ срібла критично важливою є наявність захисної оболонки, що забезпечує їхню аґрерахунок ґативну стійкість, тому числі за йоннов електростатичного бар'єру, то у випадку НБК ультрадисперсні НЧ Ад стабілізовані у природній матриці завдяки її структурі та складу.

Розглянемо, яке значення у проявленні поверхневих властивостей НЧ і композиту *L. plantarum*-Ag, а також їхньої біологічної активности відіграє величина pH середовища, оскільки це впливає на стан поверхневих груп, концентрацію активних йонів, активність ферментів і одночасно дає інформацію про склад поверхні. На рисунку 5 наведено залежності ζ -потенціялу клітин *L. plantarum* і композитів на їхній основі від величини pH середовища.

Для клітин лактобактерій (рис. 5, крива 1) залежність має вигляд кривої з максимумом в інтервалі рН 6,5–7,0. В інтервалі рН 2–5 зафіксовано різке зменшення дзета-потенціялу. Такий характер залежности може вказувати на слабке експонування на поверхню клітини протеїнів і фосфорних груп. В противному разі



Рис. 5. Залежність ζ -потенціялу: клітин *L. plantarum* від величини pH середовища (1); клітин *L. plantarum* після 30-хвилинного інкубування в розчині з 12,3 мкг/мл хемічно синтезованих Ag HЧ (2); НБК на основі клітин *L. plantarum* і біогенних НЧ Ag із вмістом срібла у 15,6 (3) і 31,3 мг/г (4).⁵

спостерігався б високий заряд поверхні в області високих і низьких pH. Спостережувана залежність є результатом наростального депротонування карбоксильних груп структурних компонентів, що входять до складу поверхневих капсульних полісахаридів [13, 26]. За значення pH \cong 2,0 встановлено ізостан, який відповідає нульовому скомпенсованому заряду поверхні. За подальшого зміщення в кислу область відбувається перезарядка, поверхня набуває позитивного заряду. Зменшення неґативного заряду супроводжується пониженням аґреґативної стабільности та дестабілізацією біоколоїдної системи.

Відмічено, що неґативний поверхневий заряд клітин після 30хвилинного інкубування з хемічно синтезованими Ag-HЧ перевищував заряд необроблених клітин у всьому дослідженому діяпазоні pH (рис. 5, крива 2). Максимальні значення ζ-потенціялу спостерігалися в інтервалі pH 5,2–6,3, що відображає протеолітичний баланс [28]. За концентрації у 12,3 мкг/мл HЧ у середовищі мало місце переважно підсилення заряду клітин за рахунок акумулювання неґативно заряджених Ag-HЧ.

Для зразків НБК із вмістом срібла у 15,6 і 31,3 мг/г (рис. 5, криві 3 і 4 відповідно) положення максимуму на кривих дещо зсунуте в лужну область до значень 6,5–7,0. ζ-потенціял нанокомпозиту, що містив 15,6 мг/г срібла, не перевищував –13,8 мВ у всьому інтервалі рН. За більшого вмісту НЧ срібла (31,3 мг/г) поверхневий заряд був вищий від попереднього зразка, однак менший від заряду необроблених лактобактерій, а також від лактобактерій, що містили акумульовані хемічно синтезовані АgНЧ. Відповідно, для НБК-препаратів відмічено дещо понижену аґреґативну стабільність у порівнянні з необробленими клітинами.

Порівнюючи зразки L. plantarum-Ag-HЧ з сорбованими та біогенно синтезованими НЧ срібла, варто взяти до уваги той факт, що в другому випадку процес формування біокомпозиту триває від однієї до декількох діб. Він включає дифузію та сорбцію йонів на компонентах клітинної стінки, проникнення в цитоплазму, нуклеацію на активних центрах з подальшою взаємодією НЧ з клітинною стінкою та мембраною. Ці процеси супроводжуються пошкодженням цілісности клітинної стінки, що зафіксовано нами за допомогою ТЕМ-мікроскопії, а також показано в роботі [13] методою силової мікроскопії.

Одержані результати підтверджують наявність вираженої кореляції між дзета-потенціялом і станом клітини-матриці, що добре узгоджується з результатами, наведеними в більш ранніх дослідженнях [29, 30], в яких зміна дзета-потенціялу пов'язана із зміною фізіологічного стану клітини та деформацією структури поверхневих макромолекул. Особливості структурно-дисперсних і електроповерхневих характеристик НБК сприяють підвищенню стабільности НЧ Ад, що захищає їх від аґреґації. Крім того, вони виконують ще декілька функцій. Функціоналізація поверхні органічними ліґандами приводить до її гідрофілізації та деякого пониження ζ-потенціялу. Такі зміни поліпшують біосумісність нанопрепаратів і зменшують їхню токсичність. Максимальній токсичності, згідно з [31], відповідає рН 5. В роботі [32] показано, що антибактеріяльні властивості «голих» НЧ Ад перевищували аналогічний показник для частинок, вкритих білковою оболонкою з грибного екстракту. Подібний ефект пов'язують з різною швидкістю продукування активних форм Оксиґену після видалення протеїнової оболонки з поверхні НЧ срібла. Тобто утворення оболонки з біомолекул зменшувало токсичність Ag-HU відносно бактерій.

Відомо, що в основі механізмів бактерицидної дії наявних дезінфектантів лежить їхня здатність ефективно взаємодіяти з мембранами бактеріяльних клітин за рахунок, перш за все, електростатичних взаємодій [33, 34]. Антимікробну дію НЧ металів з великою вірогідністю можна оцінювати через аналізу їхнього впливу на функціонування основних метаболічних реакцій і молекулярних структур. Респіраторна активність — одна з основних фізіологічних реакцій мікроорганізмів, що забезпечується функціонуванням ферментів трансформації енергії в цитоплазматичній мембрані бактеріяльної клітини. Було виконано дослідження респіраторної активности РА бактерій *Е. coli K-А* для оцінки антимікробної дії препаратів НЧ срібла в порівнянні з та-



Рис. 6. Вплив концентрації хлоргексидину (крива 1) та нанобіокомпозиту (крива 2) на респіраторну активність бактерій *E. coli K*-A.⁶

ким відомим антисептиком як хлоргексидин (рис. 6).

В основі антибактеріяльного впливу багатьох антисептичних субстанцій лежить їхня здатність пригнічувати дихальну активність бактерій [12]. Дослідження концентраційного впливу хлоргексидину на величину дихальної активности клітин *E. coli K*–*A* показали, що, по-перше, цей вплив є дійсно концентраційно залежним, а по-друге, має місце інтервал мінімальних концентрацій препарату, де максимально пригнічується респіраторний процес клітин. Виходячи з цих результатів, можна оцінити мінімальну інгібувальну концентрацію (МІК) хлоргексидину для бактерій *E. coli K*–*A*: вона знаходиться в межах 2–4 мкг/мл.

Дослідження характеру дії НБК на дихальну активність тестової культури показало, що в певних концентраціях нанокомпозит також пригнічує інтенсивність дихання клітин *E. coli K–A.* Значення величини інгібувальної концентрації НБК за впливом на РА бактерій *E. coli K–A* становило 6–8 мкг/мл (рис. 6). Одержані дані добре корелюють з результатами антимікробної активности для НЧ срібла різного походження, наведеними в роботах [11, 13, 20, 23, 28, 35]. Одночасно вказані показники підтверджують малу токсичність нанобіокомпозиту [8].

Для дослідження антимікробних властивостей НБК дискодифузійним методом нами був використаний зразок матеріялу, який містив 15,6 мг/г НЧ Аg. Він характеризується невисокими значеннями дзета-потенціялу –13,8––11,4 мВ у фізіологічному інтервалі рН 6,5–7.2, гідрофільною поверхнею та формуванням більш однорідних за розміром НЧ. Такі властивості можуть сприяти його ліпшій взаємодії з клітинами інших культур мікроорганізмів, в тому числі патогенних.

Результати дослідження, наведені в табл., показали, що майже

Nº	Тестові штами патогенних та умовно-патогенних мікроорганізмів	Діяметер зон пригнічення росту (мм) під впливом НБК	Мінімальна інгібувальна концентрація (МІК) НБК, мкг/мл	Мінімальна бактерицидна концентрація (МБК) НБК, мкг/мл
1	Serratia marcescens	9	3,5	22
2	Escherichia coli 055	10 - 11	—	—
3	Escherichia coli ATCC	9 - 11	3,5	8
4	Enterococcus faecalis ATCC	10 - 11	3,5	8
5	Enterobacter aerogenes	10	—	—
6	Acinetobacter baumannii	10	3,5	15
7	Staphylococcus aureus ATCC	6	3,5	15
8	Staphylococcus aureus 209	9 - 11	—	—
9	Staphylococcus epidermidis	9-10	1,5	8
10	Klebsiella pneumoniae	11	—	—
11	Salmonella typhimurium	9-10	—	—
12	Shigella sonnei	10	—	—
13	Shigella flexneri	11 - 12	—	—
14	Pseudomonas aeruginosa ATCC	10-11	1,5	15
15	Proteus mirabilis	0	—	—
16	Proteus vulgaris	6-8	—	—
17	Candida albicans	6	1,5	15

ТАБЛИЦЯ. Антимікробна дія НБК відносно тестових штамів патогенних та умовно-патогенних мікроорганізмів.⁷

Примітка: «—» — не визначали.

усі тестовані штами патогенних та умовно-патогенних мікроорганізмів проявляли різний рівень чутливости до НБК, інгібуючи ріст грам-позитивних і грам-неґативних бактерій.

Варто відмітити, що лише бактерії штаму *Proteus mirabilis* були нечутливими до дії НБК. Даний штам представлений грамнеґативними бактеріями, які, хоча і є представниками нормальної фекальної мікрофлори та присутні у ґрунті і воді, однак часто інфікують поверхневі рани.

Цікавими видалися результати антимікробної дії НБК щодо патогенних *Staphylococcus aureus*, які є загрозливими збудниками нозокоміяльних хвороб та ускладнень різного характеру у хірургічній практиці. Так, колекційний штам *Staphylococcus aureus* ATCC проявляв зону пригнічення росту до 6 мм; в той же час колекційний штам з лабораторії мікробіології та хіміотерапії ДУ «Інститут травматології та ортопедії НАМН України Staphylococcus aureus 209 мав зону пригнічення росту до 9– 11 мм. Отже, НБК проявляє антимікробну активність ліпше на культурах, яких виділено від пацієнтів хірургічного профілю, аніж щодо музейних культур. Таке припущення може свідчити на користь використання НБК як антимікробного засобу для лікування відкритих ран.

Зони пригнічення росту бактерій Serratia marcescens, Escherichia coli 055, Escherichia coli ATCC, Enterococcus faecalis ATCC, Enterobacter aerogenes, Acinetobacter baumannii, Staphpneumoniae. epidermidis. Klebsiella ?lococcus Salmonella typhimurium, Shigella sonnei, Shigella flexneri, Pseudomonas aeruginosa ATCC складали від 9 до 11 мм, що свідчить про значну протимікробну дію НБК. Для бактерій штамів Proteus vulgaris i Candida albicans зони затримки росту під впливом НБК складали 6-8 мм, що теж свідчить про достатній прояв антимікробної дії досліджуваного нанокомпозиту.

Відомо, що у клінічній мікробіології для оцінки антимікробної дії засобу використовують показники мінімально інгібувальних концентрацій (МІК) НБК і мінімальних бактерицидних концентрацій (МБК) антимікробного засобу. Тому на наступному етапі досліджень антимікробної дії НБК здійснювали визначення МІК та МБК НБК, застосувавши методу з барвником резазурином [22].

Було показано, що для бактерій Serratia marcescens, Escheric ia coli ATCC, Enterococcus faecalis ATCC, Acinetobacter baumannii, Staphylococcus aureus ATCC MIK НБК складала 3,5 мкг/мл. Для Staphylococcus epidermidis, Pseudomonas aeruginosa ATCC, Candida albicans MIK НБК була нижчою і становила 1,5 мкг/мл. Такі результати добре узгоджуються із даними щодо впливу НБК на респіраторну активність бактерій E. coli K-A.

Тестування мінімальних бактерицидних концентрацій НБК виявило широкий діяпазон бактерицидних концентрацій досліджуваного НБК. Так, найвищу МБК НБК зафіксували для бактерій Serratia marcescens (22 мкг/мл). Трохи нижчою була МБК НБК для тестових бактерій штамів Acinetobacter baumannii, Staphylococcus aureus ATCC, Pseudomonas aeruginosa ATCC, Candida albicans і становила 15 мкг/мл. Самою низькою МБК НБК була у випадку вивчення антимікробної активности бактерій штамів Escherichia coli ATCC, Enterococcus faecalis ATCC, Staphylococcus epidermidis, де вона становила 8 мкг/мл. Такі результати заслуговують на особливу увагу, оскільки саме стафілококи, синьогнійна паличка й акінетобактер є найчастішими збудниками гнійно-запальних ускладнень хірургічних ран.

Під час порівняння одержаних нами даних з наявними в літературі аналогічними показниками для препаратів НЧ срібла,

одержаних біогенним шляхом, виникають певні труднощі, пов'язані з відмінностями в їхніх розмірі, морфології, природі стабілізувальної оболонки, поверхневому заряді, а також у використаних тестових культурах мікроорганізмів. Так, в [11] тестування біогенних сферичних НЧ срібла, синтезованих за допомогою екстракту гриба Fusarium oxysporum розміром у $\cong 73$ нм, на тестових культурах Escherichia coli, Klebsiella pneumoniae, Acinetobacter baumannii, Pseudomonas aeruginosa, метицилінрезистентного Staphylococcus aureus (MRSA N315) з колекції АТСС, а також деяких клінічних ізолятах показало наступне. МБК знаходилася в межах 15,75-31,5 мкг/мл, а МІК становила 7,88-31,5 мкг/мл. Це перевищувало одержані нами концентраційні діяпазони 8-22 мкг/мл і 1,5-3,5 мкг/мл відповідно. Зауважимо, що розмір переважно сферичних НЧ Ад майже в 20 разів перевищував розмір НЧ в досліджуваному НБК. В роботі [36] наведено показник МІК у 25 мг/мл для НЧ Аg, синтезованих позаклітинними метаболітами гриба Fusarium scirpi по відношенню до ультрапатогенного штаму E. coli (UPEC) в планктоні. В той же час НЧ в концентрації у 7,5 мг/л на 97% інгібували формування плівки UPEC; НЧ переважно мали розмір $\cong 2$ нм, близький до розміру НЧ срібла в НБК. Для біогенних НЧ розміром у 18-22 нм, синтезованих із застосуванням екстракту з листя горіха Carya illinoinensis [32], величина МІК щодо S. aureus, E. coli, L. monocytogenes i P. aeruginosa становила, відповідно, 128, 16, 64, 32 мкг/мл Ад-НЧ в перерахунку на срібло, що перевищує встановлені нами показники для МІК НБК, особливо щодо S. aureus. Діяметер затримки росту становив, відповідно, 9, 12, 10 і 10 мм. Вказаний препарат демонструє більш високу інгібувальну активність стосовно грам-неґативних бактерій порівняно з грам-позитивними.

Як приклад нанокомпозиту з біогенними НЧ Ад можна навести альгінатний гідроґель, наповнений НЧ Ад, синтезованими за допомогою екстракту з зеленого чаю [37]. Частинки мали: середній розмір у 35 нм, $\zeta = -35,5$ мВ. Дослідження антимікробної активности композиту по відношенню до *S. mutans*, *S. aureus* і *E. coli*, виконані методою час-відповідь, встановили активність препарату за вмісту срібла у 0,005–0,15% (ваг.) або, відповідно, 50–1500 мкг/г. Залежно від доданої концентрації та тестованої патогенної культури час бактеріостатичної або бактерицидної дії змінювався від 2 до 24 годин.

Отже, комплексні дослідження фізико-хемічних властивостей і біологічної дії НБК на основі бактерій *L. plantarum* та ультрадисперсних НЧ срібла показали, що механізм дії досліджуваного нанобіокомпозиту включає його вплив на плазматичну мембрану бактерій, пошкодження клітинної стінки, що проявляється у зміні їхньої респіраторної активности. Можна припустити синергізм дії клітини-матриці та НЧ Ад внаслідок поєднання біосумісности НБК з високою антибактеріяльною активністю надмалих НЧ срібла. Фізико-хемічні властивості поверхні НБК відіграють значну роль у його антимікробній активності. Одержані результати вказують на перспективність такого продукту «зеленої синтези» для медицини та ветеринарії завдяки поєднанню екологічно безпечного методу синтези, пролонгованої м'якої дії та низької токсичности, а також широкому спектру антимікробної активности НБК.

4. ВИСНОВКИ

1. Електроповерхневі властивості нанобіокомпозиту на основі *L. plantarum* і ультрадисперсного срібла, стабілізованого в клітині-матриці, характеризуються невисоким поверхневим зарядом і гідрофільною поверхнею. Електрокінетичний потенціял корелює із вмістом НЧ срібла. Концентрація НЧ срібла у 15–25 мг/г є оптимальною, що відповідає найменшим пошкодженням у клітиниматриці та формуванню ультрадисперсних НЧ срібла у вузькому діяпазоні розмірів у 2–6 нм. Максимальні значення ζ -потенціялу НБК знаходилися в діяпазоні рН 6,5–7,0. Такі параметри забезпечують високу антибактеріяльну дію досліджуваного НБК.

2. Показано чутливість показника респіраторної активности тестового штаму бактерій $E.\ coli\ K-A$ до дослідженого нанобіокомпозитного препарату на основі бактерій $L.\ plantarum$ та ультрадисперсного срібла. Інгібувальна концентрація респіраторної активности НБК ставила 6–8 мкг/мл, що близько наближається до показника мінімальної інгібувальної концентрації МІК НБК.

3. Мінімальні інгібувальні концентрації НБК щодо досліджуваних тесових культур мікроорганізмів складали від 1,5 до 3,5 мкг/мл. Для тестових бактерій штамів Serratia marcescens, Escherichia coli ATCC, Enterococcus faecalis ATCC, Acinetobacter baumannii, Staphylococcus aureus ATCC MIK НБК складала 3,5 мкг/мл; для Staphylococcus epidermidis, Pseudomonas aerug-?nosa ATCC, Candida albicans MIK НБК — 1,5 мкг/мл.

4. Мінімальні бактерицидні концентрації НБК для тестових мікроорганізмів складали діяпазон 8–22 мкг/мл. Найвища МІК НБК для бактерій штаму Serratia marcescens — 22 мкг/мл. Для бактерій штамів Acinetobacter baumannii, Staphylococcus aureus ATCC, Pseudomonas aeruginosa ATCC, Candida albicans MIK НБК становила 15 мкг/мл. Самою низькою МБК НБК була у випадку вивчення антимікробної активности бактерій штамів Escherichia coli ATCC, Enterococcus faecalis ATCC, Staphylococcus epidermidis — 8 мкг/мл.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА-REFERENCES

- R. Mirzaei, P. Goodarzi, M. Asadi, A. Soltani, H. Ali Abraham Aljanabi, A. S. Jeda, S. Dashtbin, and S. Jalalifar, *IUBMB Life*, 72, No. 10: 2097(2020); https://doi.org./10.1002/iub.2356
- E. Sánchez-López, D. Gomes, G. Esteruelas, L. Bonilla, A. L. Lopez-Machado, R. Galindo, A. Cano, M. Espina, M. Ettcheto, A. Camins, A. M. Silva, A. Durazzo, A. Santini, M. L. Garcia, and E. B. Souto, *Nanomaterials*, 10: 292 (2020); https://doi.org/10.3390/nano10020292
- M. G. Correa, F. B. Martínez, C. P. Vidal, C. Streitt, J. Escrig, C. L. de Dicastillo, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 11: 1450 (2020); https://doi.org/10.3762/bjnano.11.129
- S. A. Amer, H. M. Abushady, R. M. Refay, and M. A. Mailam, J. Genet. Eng. Biotechnol., 19: 13 (2021); https://doi.org/10.1186/s43141-020-00093-z
- R. Y. Pelgrift and A. J. Friedman, Adv. Drug Deliv. Rev., 65: 1803 (2013); https://doi.org/10.1016/j.addr.2013.07.011
- R. Singh, U. U. Shedbalkar, S. A. Wadhwani, and B. A. Chopade, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 99, No. 11: 4579 (2015); https://doi.org/10.1007/s00253-015-6622-1
- M. S. Mulani, E. E. Kamble, S. N. Kumkar, M. S. Tawre, and K. R. Pardesi, Front. Microbiol., 10: 539 (2019); doi:10.3389/fmicb.2019.00539
- S. M. Dybkova, V. I. Podolska, N. I. Grishchenko, and Z. R. Ulberg, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 18, No. 1: 189 (2020); https://doi.org/10.15407/nnn.18.01.189
- P. Garcia-Vello, G. Sharma, I. Speciale, A. Molinaro, S.-H. Im, and C. De Castro, *Carbohyd. Polym.*, 233: 115857 (2020); https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.115857
- 10. B. Raymond, *Evol. Appl.*, 12: 1079(2019); https://doi.org/10.1111/eva.12808
- S. Scandorieiro, B. Rodrigues, E. Nishio, L. Panagio, A. de Oliveira, N. Durán, G. Nakazato, and R. Kobayashi, *Front. Microbiol.*, 13: 842600 (2022); https://doi.org/10.3389/fmicb.2022.842600
- 12. K. Unfried, C. Albrecht, and L. Klotz, *Nanotoxicology*, **1**, No. 1: 52 (2007); https://doi.org/10.1080/00222930701314932
- A. P. V. F. Maillard, S. Gonçalves, N. C. Santos, B. A. L. de Mishima, P. R. Dalmasso, and A. Hollmann, *Biochim. Biophys. Acta (BBA) – Biomembr.*, 1861, Iss. 6: 1086 (2019); https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2019.03.011
- 14. J. C. De Man, M. Rogosa, and M. E. Sharpe, J. Appl. Bacteriol., 23: 130 (1960); http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2672.1960.tb00188.x
- V. I. Podolska, E. Yu. Voitenko, N. I. Grishchenko, Z. R. Ulberg, A. G. Savkin, and L. N. Yakubenko, *Nanostrukt. Materialoved*. [Materials Science of Nanostructures], 2: 53 (2014) (in Russian).
- V. I. Podolska, O. Yu. Voitenko, O. G. Savkin, N. I. Grishchenko, Z. R. Ulberg, and L. M. Yakubenko, *Nanostrukt. Materialoved*. [Materials Science of Nanostructures], 1: 64 (2014) (in Russian).
- 17. Metodychni Rekomendatsii 'Vykorystannya Biobezpechnykh Nanochastynok Metaliv u Skladi Metalovmisnykh Probiotykiv dlya Pidvyshchennya Yikh

Ehfektyvnosti' [Methodical Recommendations 'Using of Biosafe Nanoparticles into Composition with Metal-Containing Probiotics for Increasing of Their Efficiency'] (Kyiv: Public Veter. and Fito. Service of Ukraine: 2010) (in Ukrainian).

- 18. S. S. Dukhin and B. V. Deryagin, *Elektroforez* [Electrophoresis] (Moskva: Nauka: 1976) (in Russian).
- 19. Metodychni Vkazivky 'Vyznachennya Chutlyvosti Mikroorganizmiv do Antybakterialnykh Preparativ' [Methodological Instructions 'Determining the Sensitivity of Microorganisms to Antibacterial Preparations'] (Order of the Ministry of Health of Ukraine No. 167, dated April 5, 2007) (in Ukrainian).
- A. Roy, O. Bulut, S. Some, A. K. Mandal, and M. D. Yilmaz, RSC Adv., 9: 2673 (2019); https://doi.org/10.1039/C8RA08982E
- 21. M. Balouiri, M. Sadiki, and S. K. Ibnsouda, J. Pharm. Anal., 6, No. 2: 71 (2016); https://doi.org/10.1016/j.jpha.2015.11.005
- Y. Y. Loo, Y. Rukayadi, M. Nor-Khaizura, C. H. Kuan, B. W. Chieng, M. Nishibuchi, and S. Radu, *Front. Microbiol.*, 9: 1555 (2018); https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.01555
- 23. K. Chitra and G. Annadurai, *BioMed Res. Int.*, 2014: Article ID 725165; https://dx.doi.org/10.1155/2014/725165
- 24. K. Khalid, Int. J. Biosci., 1, No. 3: 1 (2011); Corpus ID: 33686670
- V. I. Podolska, O. Yu. Voitenko, Z. R. Ulberg, L. M. Yakubenko
 N. I. Grishchenko, and V. N. Ermakov, *Khim. Fiz. Tekhn. Pov.* [Chemistry, Physics and Surface Technology], 8, No. 2: 143 (2017) (in Ukrainian); doi:10.15407/hftp08.02.143
- P. Schär-Zammaretti, M.-L. Dillmann, N. D'Amico, M. Affolter, and J. Ubbink, *Appl. Environ. Microbiol.*, **71**, No. 12: 8165 (2005); https://doi.org/10.1128/AEM.71.12.8165-8173.2005
- 27. D. G. Deryabin, L. V. Efremova, S. Vasilchenko, E. V. Saidakova,
 E. A. Sizova, P. A. Troshin, A. V. Zhilenkov, and E. A. Khakina,
 J. Nanobiotechnol., 50: 13 (2015); https://doi.org/10.1186/s12951-015-0112-6
- B. Buszewski, V. Railean-Plugaru, P. Pomastowski, K. Rafińska, M. Szultka-Mlynska, P. Golinska, M. Wypij, D. Laskowski, and H. Dahm, J. Microbiol. Immunol. Infect., 51, No. 1: 45 (2018); https://doi.org/10.1016/j.jmii.2016.03.002
- C. J. P. Boonaert and P. G. Rouxhet, Appl Environ Microbiol., 66, No. 6: 2548 (2000); https://doi.org/10.1128/AEM.66.6.2548-2554.2000
- M. M. Domingues, P. M. Silva, H. G. Franquelim, F. A. Carvalho, M. A. R. B. Castanho, and N. C. Santos, *Nanomedicine*, 10: 543 (2014); https://doi.org/10.1016/j.nano.2013.11.002
- S. S. Khan, A. Mukherjee, and N. Chandrasekaran, *Colloids Surf. B*, 87, No. 1: 129 (2011); https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.05.012
- N. Jain, A. Bhargava, M. Rathi, R. V. Dilip, and J. Panwar, *PLoS One*, 10, No. 7: e0134337 (2015); https://doi.org/10.1371/journal.pone.0134337
- A. D. Russell, J. Antimicrob. Chemother., 49, No. 4: 597 (2002); https://doi.org/10.1093/jac/49.4.597
- V. M. Britsun, N. V. Simurova, I. V. Popova, and O. V. Simurov, J. Org. Pharm. Chem., 19, No. 3: 3 (2021);

АНТИБАКТЕРІЯЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОБІОКОМПОЗИТНИХ МАТЕРІЯЛІВ 663

https://doi.org/10.24959/ophcj.21.231997

- 35. S. J. B. Dalir, H. Djahaniani, F. Nabati, and M. Hekmati, *Heliyon*, 6: e03624 (2020); https://doi:10.1016/j.heliyon.2020.e03624
- C. Rodríguez-Serrano, J. Guzmán-Moreno, C. Ángeles-Chávez, V. Rodríguez-González, J. J. Ortega-Sigala, R. M. Ramírez-Santoyo, and L. E. Vidales-Rodriguez, *PLoS One*, 15, No. 3: e0230275 (2020); https://doi:10.1371/journal.pone.0230275
- A. L. Urzedo, M. C. Gonçalves, M. H. M. Nascimento, C. B. Lombello, G. Nakazato, and A. B. Seabra, ACS Biomater. Sci. Eng., 6: 2117 (2020); https://doi:10.1021/acsbiomaterials.9b01685

 1 Fig. 1. Kinetics of respiratory activity of bacteria E. coli K–A. $\rm O_2--oxygen$ concentration in the environment measurement.

² Fig. 2. Absorption spectra of NBC preparations based on *L. plantarum* cells depending on the concentration of Ag NPs in its composition: 1-15.6 mg/g; 2-31.3 mg/g; 3-44.8 mg/g; 4-89.2 mg/g (dry substance).

³ Fig. 3. TEM (a) and SEM (δ) images of NBC on the base of *L. plantarum* with silver NPs and a separate fragment of the cell wall (*s*) with of ultra-dispersed silver NPs. Scale bars are 200 nm (*a*), 10 nm (δ), and 50 nm (*s*), respectively.

⁴ Fig. 4. Dependence of NBC ζ -potential on the concentration of silver in the form of NPs in its composition (per 1 g of dry preparation). Inset: Dependence of *L. plantarum* cells ζ potential on the concentration of added chemically synthesized Ag NPs (2) and on the concentration of AgNO₃ (1) after 30-minutes' contact.

⁵ Fig. 5. L. plantarum cells ζ -potential dependence on the pH value in the medium (1); the same of L. plantarum cells, after their 30-minutes' incubation in a solution with 12.3 µg/ml of chemically synthesized Ag NPs (2); the same of NBC that contain of 15.6 (3) and 31.3 mg/g of biogenic silver NPs (4).

⁶ Fig. 6. Effect of chlorhexidine (1) and nanobiocomposite (2) concentration on respiratory activity of bacteria *E. coli* K-A. ⁷ TABLE. Antimicrobial activity of NBC is a latitude of the second sec

 7 TABLE. Antimicrobial activity of NBC in relation to test strains of pathogenic and non-pathogenic microorganisms.

¹F. D. Ovcharenko Institute for Biocolloid Chemistry, N.A.S. of Ukraine, 42, Academician Vernadsky Blvd.,

UA-03142 Kyiv, Ukraine

²State Institution 'Institute for Traumatology and Orthopaedics, N.A.M.S. of Ukraine', 27, Bulvarno-Kudriavska Str.,

UA-01154 Kyiv, Ukraine

PACS numbers: 81.05.ub, 82.39.Rt, 83.80.Lz, 87.19.Ff, 87.19.R-, 87.85.jc, 87.85.Rs

Вплив С₆₀-фуллеренів на механокінетику втоми скелетних м'язів щурів за введення фракції пептидів з плазми крові пацієнтів із кардіоемболічним ішемічним інсультом

Т. І. Галенова, Н. Г. Ракша, Т. Б. Вовк, К. І. Богуцька, О. М. Савчук, Ю. І. Прилуцький

Київський національній університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, 01601 Київ, Україна

Досліджено вплив фракції пептидів (до 5 кДа), одержаних з плазми крові хворих на кардіоемболічний ішемічний інсульт під час гострої фази, на динаміку скорочення скелетних м'язів щурів на тлі антиоксидантної дії C_{60} -фуллеренів. Виявлено комплексний потенційний терапевтичний ефект на розвиток м'язової втоми; зокрема, має місце значне зменшення часу виникнення втоми у м'язі, збільшення його інтеґрованої потужности та максимально можливого рівня ґенерації силового зусилля порівняно з контролем, що може сприяти поліпшенню наявних методик лікування м'язових дисфункцій, а також реабілітаційних процедур.

The influence of a fraction of peptides (up to 5 kDa) obtained from the blood plasma of patients with cardioembolic ischemic stroke during the acute phase on the dynamics of skeletal muscle contraction in rats against the background of the antioxidant effect of C_{60} fullerenes is investigated. A complex potential therapeutic effect on the development of muscle fatigue is revealed; in particular, there are a significant reduction in the time of onset of muscle fatigue, an increase in its integrated power and the maximum possible level of force generation compared to the control that can contribute to the improvement of existing methods of treatment of muscle dysfunctions, as well as rehabilitation procedures.

Ключові слова: скелетний м'яз, динаміка м'язового скорочення, втома, C₆₀-фуллерен, фракція пептидів плазми крові пацієнтів з кардіоемболічним ішемічним інсультом.

Key words: skeletal muscle, muscle contraction dynamics, fatigue, C_{60} fullerene, blood-plasma peptide fraction of patients with cardioembolic ischemic stroke.

(Отримано 26 травня 2023 р.)

1. ВСТУП

Ішемічний інсульт головного мозку — необоротня зміна у функціонуванні мозку, що виникає внаслідок значного пониження чи то повного припинення мозкового кровопостачання. Порушення кровопостачання може бути зумовлено різними чинниками; тому класифікація ішемічного інсульту відбувається на підставі даних про його походження та клінічні прояви. Інсульт займає одне з «перших місць» за смертністю пацієнтів від неінфекційних хвороб [1, 2]. Так, на кардіемболічний інсульт (КІ — закупорка судини емболом (тромбом), який потрапив у головний мозок із серця) припадає близько 25% від усіх ішемічних інсультів [3].

Це захворювання часто супроводжується рецидивами та більш тяжким перебігом, аніж атеротромботичний інсульт (коли судина перекривається атеросклеротичною бляшкою чи то тромбом, який від неї відірвався) [4, 5]. Тяжкі стани зумовлено тим, що патогенез цього захворювання включає закупорку судин мозку емболом та оклюзію великих судин мозку [6, 7]. До чинників ризику можна також віднести миготливу аритмію, гострий інфаркт міокарда, патології клапанів серця тощо [8]. Запальний процес супроводжується вивільненням у кров'яне русло різних білків і пептидів, здатних впливати на м'язову функцію [7]. Ішемічний каскад запускається на ділянці пів тіні — ділянці з обмеженим кровотоком і частково збереженим енергетичним обміном, що знаходиться між ішемічним ядром і неушкодженою тканиною. Гіпоперфузія призводить до «збою» продукування АТФ у клітинах мозку, що викликає дисфункцію енергозалежних йонних транспортних насосів. Внаслідок цього активуються Ca²⁺-канали, а збудливі нейромедіятори вивільняються у позаклітинний простір; також індукується транспорт глутамату з деполяризованих астроцитів [5].

Пониження доступу кисню веде до анаеробного гліколізу та накопичення лактату. Внаслідок цих процесів розвивається ексайтотоксичність. У подальшому ініціюється ґенерація вільних радикалів (супероксиду, оксиду Нітроґену та гідроксильного радикалу) й активуються деґрадаційні ферменти, що призводить до окислювального стресу та, зрештою, некрозу й апоптозу [3]. Вільні радикали здатні проникати через клітинні мембрани, що спричинює вивільнення йонів Ca^{2+} з внутрішньоклітинних запасів, перекисне окиснення ліпідів і порушення функції мітохондрій [9, 10]. Пошкодження ендотелію та взаємодія оксиду Нітроґену із супероксидом змінює реактивність судин до CO_2 , викли-

каючи таким чином вазоконстрикцію, та здатне посилити ішемічне ураження. Також вільні радикали підвищують аґреґацію тромбоцитів.

У літературі описано специфічні біомаркери, які уможливлюють розрізнити вид ішемічних інсультів [11]. Для кожного виду інсульту характерна певна послідовність розвитку симптомів і супутня патологія, однак результат є подібним — формування ділянки інфаркту головного мозку [8]. Клінічні дослідження показують, що у хворих, які перенесли атеротромботичний інсульт або КІ, ризик виникнення геморагічного інсульту (крововиливи у речовину головного мозку, що зумовлено розривом патологічно змінених стінок церебральних судин) у вісім разів вищий [4, 5]. Дослідження виявили присутність у плазмі крові пацієнтів, які перенесли інсульт, фракції пептидів (до 5 кДа), що відрізняється за складом від фракцій пептидів, узятих у здорових пацієнтів. Є низка непрямих доказів того, що ця фракція пептидів присутня у пацієнтів, які одужали, кілька років і здатна збільшувати рівень тонусу м'язів, що може бути ключовим чинником ініціяції геморагічного інсульту [12].

Важливо зазначити, що наразі жоден медичний препарат не здатний захистити нервові клітини або повернути до життєздатности ті, що загинули під час інсульту. Враховуючи, що завдяки нанорозміру водорозчинні С₆₀-фуллерени здатні проникати через мембрану клітин, за низьких доз не спричиняють токсичного впливу на організм, справляють нейропротекторну та потужну антиоксидантну дії [13–15] і, нарешті, сприяють поліпшенню механокінетичних властивостей ішемізованих скелетних м'язів [16, 17], метою цієї роботи було з'ясувати вплив фракції пептидів (до 5 кДа), одержаних з плазми крові хворих на КІ під час гострої фази, на динаміку скорочення скелетних м'язів щурів на тлі антиоксидантної дії С₆₀-фуллеренів.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Збір зразків плазми крові. Зразки плазми крові було взято у 35 здорових суб'єктів і 56 пацієнтів з КІ (хворих було госпіталізовано у неврологічне відділення лікарні №4, м. Київ). Через рік після інсульту ті ж пацієнти були запрошені для участі у подальшому дослідженні. Пацієнти або їхні родичі надали письмову згоду на участь у такому дослідженні. Дизайн дослідження схвалено біоетичним комітетом ННЦ «Інститут біології та медицини» Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Зразки плазми крові було приготовлено шляхом збору крові у вакуумні пробірки, що містили 3,8% цитрату Натрію.

Одержання пептидного пулу. Пул пептидів одержували відповід-

но до методу [18]. Плазму крові змішували з 1,2 М HClO₄ у співвідношенні 1:1 (об./об.) для осадження білків. Після центрифуґування із 10000g упродовж 20 хв. за температури у 4°С супернатант нейтралізували 5 М КОН до рН 7,0. Після додавання етанолу до кінцевої концентрації у 80% зразок витримували за температури у 4°С упродовж 30 хв. і центрифуґували. Концентрацію пептидів визначали за допомогою спектрофотометра Smart SpecTMPlus (BioRad, США) за 210 нм, розраховуючи з використанням калібрувальної кривої (як стандарт використали криву, одержану з дипептидом CBZ-гліцил-гліцин 0,26 кДа). Молекулярна маса одержаних пептидів — до 5 кДа. Вихідна концентрація пептидів у кожному зразку становила 1 мг/мл.

Біомеханічні дослідження. Експерименти виконували згідно з правилами поводження з піддослідними тваринами, затвердженими біоетичним комітетом ННЦ «Інститут біології та медицини» Київського національного університету імені Тараса Шевченка відповідно до правил «Європейської конвенції про захист хребетних тварин, що використовуються в експериментальних та інших наукових цілях», і норм біомедичної етики відповідно до Закону України №3447-IV 21.02.2006 р., м. Київ «Про захист тварин від жорстокого поводження» з проведення медикобіологічних досліджень.

Досліди проводили на білих нелінійних щурах масою у 135– 140 г. Анестезію тварин здійснювали внутрішньочеревинним введенням нембуталу (40 мг/кг). Камбалоподібний м'яз щура (muscle soleus) звільняли від оточувальних тканин; у дистальній частині перерізали його сухожильну частину. Для підготовки до модульованої стимуляції еферентів перерізали вентральні корінці безпосередньо в місцях їхнього виходу зі спинного мозку. Зміну сили м'язового скорочення реєстрували за допомогою тензодатчиків, до яких приєднували сухожилки досліджуваного м'яза [19]. Для формування стимулювальних сигналів використовували програмовані ґенератори сиґналів спеціяльної форми. Розподілена стимуляція давала змогу одержувати монотонне й однорідне скорочення м'яза за стимуляції окремих філаментів. Стимуляцію здійснювали електричними імпульсами тривалістю у 2 мс через платинові електроди. Контроль зовнішнього навантаження на м'яз проводили за допомогою системи механостимуляторів [20]. Збурення навантаження здійснювали лінійним електромагнетним двигуном.

Методика одержання водного розчину C_{60} -фуллеренів (C_{60} ФВР). Для одержання C_{60} ФВР був застосований метод, який ґрунтується на переведенні молекул C_{60} -фуллерену з толуолу у воду з подальшим обробленням ультразвуком [21, 22]. Для цього змішували насичений розчин чистого C_{60} -фуллерену в толуолі (чистота > 99,5%), де його концентрація відповідає максимальній розчинності у $\cong 2,9$ мг/мл, та однаковий об'єм дистиляту у відкритому стакані. Дві утворені водні фази піддавали дії ультразвуку. Процедуру виконували до повного випаровування толуолу та набуття водною фазою жовтого забарвлення. Фільтрацією водного розчину відділяли потрібний продукт від нерозчиненого С₆₀-фуллерену. За допомогою цього методу вдається одержати різні його концентрації у воді — від 0,01 до 1,5 мг/мл.

Методика введення пептидів і С₆₀ФВР. Пептиди КІ (до 5 кДа) вводили внутрішньовенно за 2 год до початку експерименту дозою у 0,1 мг/кг ваги тварини (n=7). Контрольним тваринам (n=7) вводили пептиди, взяті з крові здорових донорів, за тієї ж дози. Одразу варто зазначити, що у цьому випадку не виявлено жодних змін у механокінетичних відповідях м'яза.

 $C_{60}\Phi BP$ вводили внутрішньочеревинно дозою у 1 мг/кг ваги тварини (n = 7) через 1 год після введення пептидів КІ. Вибрана доза введення ґрунтується на експериментально встановлених даних, що свідчать про високу протекторну дію водорозчинних C_{60} -фуллеренів на моделю ішемії-реперфузії [23, 24]. Варто також зазначити, що використана доза була значно нижчою за значення LD₅₀, яка за перорального введення щурам становила 600 мг/кг маси тварини [25].

Статистичні дослідження. Статистичну обробку результатів вимірювання проводили методами варіяційної статистики за допомогою програмного забезпечення Origin 8.0. Відмінності між експериментальними групами було виявлено за допомогою t-тесту. Значення p < 0.05 вважалися значущими.

3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

Застосування 1 Гц-електростимуляції упродовж 1800 с (рис. 1) призводило до швидкого розвитку втоми м'яза (більш ніж удвічі порівняно з контролем) у групі щурів, що отримали ін'єкції пептидів КІ. Застосування ін'єкцій С₆₀-фуллерену стабілізувало силову відповідь м'яза, яка склала $21 \pm 2\%$ від контрольних значень.

Інтеґрована потужність м'яза (розрахована площа під силовою кривою як показник загальної працездатности м'яза за застосованих стимуляційних пулів; рис. 2), час зменшення силової відповіді на 50% і 25% від контрольних значень (рис. 1), максимальна та мінімальна сили скорочення м'яза упродовж стимуляції виявили аналогічну тенденцію.

Так, за введення фракції пептидів КІ величина інтеґрованої потужности м'яза знизилася на $48 \pm 2\%$ і склала $62 \pm 2\%$ від контрольних значень. Введення С₆₀-фуллеренів наблизило цей пока-



Рис. 1. Реєстрація сили скорочення muscle soleus щурів із застосуванням 1 Гц-електростимуляції тривалістю у 1800 с: a — механограми скорочення muscle soleus (контрольні значення); δ — введення фракції пептидів КІ (до 5 кДа); s — введення пептидів КІ (до 5 кДа) + С₆₀-фуллерен. t_{50} і t_{25} — часи зменшення силової відповіді на 50% і 25% відповідно від контрольних значень.¹

зник майже до контрольних значень (відмінність не перевищувала $12 \pm 1\%$). Час зменшення силової відповіді на 50% і 25% від контрольних значень за введення фракції пептидів КІ склав $25 \pm 1\%$ і $87 \pm 3\%$ відповідно. За введення С₆₀-фуллеренів м'язова сила не понижувалася на 50% від контрольних значень упродовж усього експерименту (рис. 2).

За введення фракції пептидів КІ максимальна ($f_{\rm max}$) і мінімальна ($f_{\rm min}$) сили скорочення м'яза упродовж електростимуляції склали $43 \pm 5\%$ і $13 \pm 3\%$ відповідно від контрольних значень. Дія водорозчинних С₆₀-фуллеренів додатково скориґувала ці показники до $86 \pm 7\%$ і $81 \pm 5\%$ відповідно (рис. 2).

Таким чином, ін'єкції фракції пептидів КІ значно зменшували час виникнення втоми у м'язі, його інтеґровану потужність і максимально можливий рівень ґенерації силового зусилля порівняно з контролем. Терапевтичне застосування ін'єкцій С₆₀фуллерену додатково зменшувало рівень розвитку м'язової втоми.

4. ВИСНОВКИ

На підставі одержаних результатів можна зробити висновок про те, що ін'єкції фракції пептидів (до 5 кДа), взятих у пацієнтів у період гострої фази КІ, змінюють параметри механограм м'язової втоми, зменшуючи патологічні дисфункції скелетних м'язів. Терапевтичне застосування ін'єкцій С₆₀-фуллерену у комбінації з фракцією пептидів КІ додатково зменшує рівень описаних пато-



Рис. 2. Біомеханічні параметри скорочення muscle soleus щурів із застосуванням 1 Гц-стимуляції тривалістю у 1800 с: а — інтеґрована потужність м'яза, представлена у відсотках від контрольного значення, прийнятого за 100%; б — часи зменшення силової відповіді на 50% (t_{50}) і 25% (t_{25}) від контрольних значень; в — максимальна (f_{max}) і мінімальна (f_{min}) сили скорочення м'яза упродовж електростимуляції; контроль контрольні механограми скорочення muscle soleus; 1 — введення фракції пептидів КІ (до 5 кДа); 2 — введення пептидів КІ (до 5 кДа) + C₆₀фуллерен; *p — < 0,05 щодо групи control; ** — p < 0,05 щодо групи 1.²

логій. Це відкриває перспективу щодо проведення подальших клінічних випробувань водорозчинних С₆₀-фуллеренів у комплексі з фракцією пептидів КІ як потенційних терапевтичних засобів, здатних кориґувати патологічні стани м'язової системи.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА-REFERENCES

- V. L. Feigin, M. H. Forouzanfar, and R. Krishnamurthi et al., Lancet, 383, No. 9913: 245 (2014); doi:10.1016/s0140-6736(13)61953-4
- S. S. Virani, A. Alonso, and H. J. Aparicio et al., Circulation, 143, No. 8: e254 (2021); doi:10.1161/CIR.000000000000950
- 3. J. Diaz Guzman, Neurologia, 1: 4 (2012); doi:10.1016/S0213-4853(12)70002-6
- 4. J. M. Ferro, Lancet. Neurol., 2, No. 3: 177 (2003); doi:10.1016/s1474-

4422(03)00324-7

- A. Arboix and J. Alioc, Curr. Cardiol. Rev., 6, No. 3: 150 (2010); doi:10.2174/157340310791658730
- W. Zhu, L. Churilov, B. C. V. Campbell, M. Lin, X. Liu, S. M. Davis, and B. Yanet, J. Stroke Cerebrovasc. Dis., 23, No. 10: 2888 (2014); doi:10.1016/j.jstrokecerebrovasdis.2014.07.018
- H. Kamel and J. S. Healey, Circ. Res., 120, No. 3: 514 (2017); doi:10.1161/CIRCRESAHA.116.308407
- C. D. Maida, R. L. Norrito, M. Daidone, A. Tuttolomondo, and A. Pinto, Int. J. Mol. Sci., 21, No. 18: 6454 (2020); doi:10.3390/ijms21186454
- T. Ivanics, Z. Miklys, Z. Ruttner, S. Bátkai, D. W. Slaaf, R. S. Reneman, A. Tyth, and L. Ligeti, *Pflügers Arch.*, 440, No. 2: 302 (2000); doi:10.1007/s004240051052
- H. Amani, R. Habibey, S. J. Hajmiresmail, S. Latifi, H. Pazoki-Toroudi, and O. Akhavan, J. Mater. Chem. B, 5, Iss. 48: 9452 (2017); https://doi.org/10.1039/C7TB01689A
- R. S. Foote, J. D. Pearlman, A. H. Siegel, and K. T. Yeo, J. Am. Coll. Cardiol., 44, No. 10: 1980 (2004); doi:10.1016/j.jacc.2004.08.045
- A. S. Maisel, P. Krishnaswamy, and R. M. Nowak et al., New Engl. J. Med., 347, No. 3: 161 (2002); doi:10.1056/NEJMoa020233
- L. L. Dugan, E. G. Lovett, K. L. Quick, J. Lotharius, T. T. Lin, and K. L. O'Malley, *Parkinsonism Relat. Disord.*, 7, No. 3: 243 (2001); doi:10.1016/s1353-8020(00)00064-x
- 14. S. V. Eswaran, *Curr. Sci.*, **114**: 1846 (2018); doi:10.18520/cs/v114/i09/1846-1850
- A. Grebinyk, S. Prylutska, S. Grebinyk, Yu. Prylutskyy, U. Ritter,
 O. Matyshevska, T. Dandekar, and M. Frohme, *Nanoscale Res. Lett.*, 14,
 No. 13: 61 (2019); doi:10.1186/s11671-019-2894-1
- S. Y. Zay, K. I. Bogutska, D. N. Nozdrenko, and Y. I. Prylutskyy, *Fiziol. Zh.*, **62**, No. 3: 66 (2016) (in Ukrainian); https://doi.org/10.15407/fz62.03.066
- D. M. Nozdrenko, T. Yu. Matvienko, O. V. Vygovska, K. I. Bogutska,
 O. P. Motuziuk, N. Y. Nurishchenko, Yu. I. Prylutskyy, P. Scharff, and
 U. Ritter, *Int. J. Mol. Sci.*, 22, Iss. 13: 6812 (2021); https://doi.org/10.3390/life12030332
- M. Kozyk, K. Strubchevska, T. Marynenko, A. Zlatska, T. Halenova, N. Raksha, O. Savchuk, T. Falalyeyeva, O. Kovalchuk, and L. Ostapchenko, *Medicina*, 59, Iss. 2: 238 (2023); https://doi.org/10.3390/medicina59020238
- D. N. Nozdrenko, S. M. Berehovyi, N. S. Nikitina, L. I. Stepanova, T. V. Beregova, and L. I. Ostapchenko, *Biomed. Res.*, 29, Iss. 19: 3629 (2018); doi:10.4066/biomedicalresearch.29-18-1055
- 20. D. N. Nozdrenko and K. I. Bogutska, *Biopolym. Cell.*, 21, No. 3: 283 (2005); http://dx.doi.org/10.7124/bc.0006F3
- Yu. I. Prilutski, S. S. Durov, V. N. Yashchuk, T. Yu. Ogul'chansky, V. E. Pogorelov, Yu. A. Astashkin, E. V. Buzaneva, Yu. D. Kirghizov, G. V. Andrievsky, and P. Scharff, *Europ. Phys. J. D*, 9, Nos. 1-4: 341 (1999).
- Yu. I. Prylutskyy, V. M. Yashchuk, K. M. Kushnir, A. A. Golub,
 V. A. Kudrenko, S. V. Prylutska, I. I. Grynyuk, E. V. Buzaneva, P. Scharff,

T. Braun, and O. P. Matyshevska, *Mater. Sci. Engineer. C*, 23, Nos. 1–2: 109 (2003).

- D. M. Nozdrenko, D. O. Zavodovsky, T. Yu. Matvienko, S. Yu. Zay,
 K. I. Bogutska, Yu. I. Prylutskyy, U. Ritter, and P. Scharff, Nanoscale Res. Lett., 12: 115 (2017); https://doi.org/10.1186/s11671-017-1876-4
- D. M. Nozdrenko, S. Yu. Zay, O. P. Motuziuk, K. I. Bogutska, A. V. Ilchenko, and Yu. I. Prylutskyy, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 16, No. 3: 585 (2018) (in Ukrainian); https://doi.org/10.15407/nnn.16.03.585
- N. Gharbi, M. Pressac, M. Hadchouel, H. Szwarc, S. R. Wilson, and F. Moussa, *Nano Lett.*, 5, No. 12: 2578 (2005); https://doi.org/10.1021/nl051866b

Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64, Volodymyrska Str., UA-01601 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Registration of the force of *muscle soleus* contraction in rats, when applying 1 Hz electrical stimulation lasting 1800 s: *a*—mechanograms of *muscle soleus* contraction (control values); δ —administration of a fraction of KI peptides (up to 5 kDa); *s*—administration of KI peptides (up to 5 kDa) + C₆₀ fullerene. t_{50} and t_{25} are the times of reduction of the force response by 50% and 25%, respectively, from the control values.

² Fig. 2. Biomechanical parameters of *muscle soleus* contraction of rats, when applying 1 Hz stimulation lasting 1800 s: *a*—an integrated muscle power, presented as a percentage of the control value taken as 100%; δ —the times of reduction of force response by 50% (t_{50}) and 25% (t_{25}) from the control values; e—the maximum (f_{max}) and minimum (f_{min}) muscle contraction forces during electrical stimulation; контроль—control mechanograms of *muscle soleus* contraction; 1—administration of a fraction of KI peptides (up to 5 kDa); 2—administration of KI peptides (up to 5 kDa) + C₆₀ fullerene; *—p < 0.05 compared to the control group; **—p < 0.05 relative to group 1.
Наукове видання

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ТОМ 21 випуск 3 (2023)

Підписано до друку 14.09.2023. Формат 70×100/16. Папір офсетний. Друк різографічний. Ум. друк. арк. 17,55. Обл.-вид. арк. 16,15. Наклад 59 прим. Зам. № 3

Поліграфічно-розмножувальна дільниця РВВ ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України бульв. Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ



Засновник: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України Видавець: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

ISSN 1816-5230 Передплатний індекс 94919 Інформація про передплату на збірник наукових праць «НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ» Редакція щоквартального збірника наукових праць «НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ» (CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794; у «Каталозі видань України» передплатний індекс: 94919) повідомляє про передплату (починаючи з поточного кварталу випуску). Рекомендуємо оформити передплату безпосередньо перерахуванням оплати у гривнях: «Отримувачу»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України на розрахунковий рахунок № UA058201720313291001201001901 в банку ГУДКСУ в м. Києві код банку 820172 код ЗКПО: 05417331 для «Постачальника» — Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України Свідоцтво платника податку № 36283185 ІПН 054173326066 Код призначення платежу: 25010100 ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ: за збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РВВ ІМФ НАНУ ПІДСТАВА: передоплата 100% в іноземній валюті (доларах США, євро) через відповідні банки-кореспонденти АТ «Державний експортно-імпортний банк України»: «Отримувачу»: Філія АТ «Державний експортно-імпортний банк України» в м. Києві (Україна, 04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11⁶) на розрахунковий рахунок № UA60322313000002530800000067 MOO 322313 для «Постачальника» — Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ: за збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РВВ ІМФ НАНУ ПІДСТАВА: передоплата 100% За цього способу передплати необхідно сповістити редакцію збірника за поштовою адресою: РВВ (№ 83) ІМФ НАНУ, бульв. Акад. Вернадського, 36, 03142 Київ, Україна e-mail: tatar@imp.kiev.ua; факс: +380 44 4242561; телефон: +380 44 4241221, +380 44 4249042 дату сплати, назву установи або найменування передплатника, адресу для поштової доставки, а за потреби — свої реквізити для податкової накладної. Періоличність — том з 4 випусків у рік. Із врахуванням поштової пересилки для передплатників в Україну передплатна ціна: одного примірника випуску — 312 грн., тому - 1248 грн.; для передплатників у країни СНД передплатна ціна: одного примірника випуску — 36 US\$, тому - 144 US\$; для іноземних передплатників назовні СНД передплатна ціна: одного примірника випуску — 40US\$ (36 EUR), tomy — 160 US\$ (144 EUR). × Зразок для оплати річної передплати Рахунок-фактура «Постачальник»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України «Отримувач»: Філія АТ «Державний експортно-імпортний банк України» в м. Києві (Україна, 04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11⁶) на розрахунковий рахунок № UA60322313000002530800000067, МФО 322313 ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ: за збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для ІМФ НАНУ «Платник»:

пидстава: передоплата 100%					
№	Назва	Од. вим.	Кількість	Ціна	Сума
1	збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» (включаючи доставку поштою)	прим.	4	36 US\$	144 US\$
	Сума до сплати				144 US\$

Індекс 94919